

Федеральное агентство по образованию Российской Федерации
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
«Южно-Уральский государственный университет»
Факультет «Механико-технологический»
Кафедра «Гидравлика и гидропневмосистемы»

РАБОТА (ПРОЕКТ) ПРОВЕРЕНА

Рецензент, (должность)

Лапин И.В. (И.О. Ф.)
_____ 2017 г.

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой

Спиридонов Е.К. (И.О. Ф.)
_____ 2017 г.

Исследование поведения углеводородов в малых зазорах
(НАИМЕНОВАНИЕ ТЕМЫ)

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА
К ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЕ (ПРОЕКТУ)
ЮУрГУ–151000.2017.406.ПЗ ВКР(ВКП)

Консультант, (должность)

_____ (И.О. Ф.)
_____ 2017 г.

Руководитель проекта, (должность)

Редников С..Н. (И.О. Ф.)
_____ 2017 г.

Консультант, (должность)

_____ (И.О. Ф.)
_____ 2017 г.

Автор проекта
студент группы П-457

Апаликов А.С. (И.О. Ф.)
_____ 2017 г.

Консультант, (должность)

_____ (И.О. Ф.)
_____ 2017 г.

Нормоконтролер, (должность)

Подзерко А.В. (И.О. Ф.)
_____ 2017г.

АННОТАЦИЯ

Апаликов А.С. Исследование поведения углеводородов в малых зазорах. — Челябинск: ЮУрГУ, П-457; 2017, 115 с., 24 ил., библиогр. список — 25 наим., 2 прил., 1 лист чертежа ф. А1.

В данной работе был произведен обзор истории развития граничной смазки, состояния жидкости в зазоре, была установлена проблема исследования;

Был изучен эксперимент для выявления эффекта облитерации.

Представлены схемы конструкций измерительного модуля и мультипликатора высокого давления, ;

Построены различные графики и зависимости;

Разработан сборочный чертеж измерительной установки в программе Компас -3D V16.

					151000.2017.406.00 ПЗ			
<i>Изм</i>	<i>Дата</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>				
<i>Разраб.</i>		Апаликов А.С.			Исследование поведения углеводородов в малых зазорах	Литера	Лист	Листов
<i>Проверил</i>		Редников С.Н.				КП	2	115
<i>Н.контр.</i>		Подзерко А.В.				ЮУрГУ Кафедра ГиГПС		
<i>Утв.</i>								

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1. ОБЗОР СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ВОПРОСА.....	6
1.1 Предыстория и начальный период	6
1.1.1 Возникновение представлений о граничной смазке и первые результаты Харди	7
1.1.2 Латентный период граничной смазки	10
1.1.3 Влияние нагрузки	11
1.1.4 Исследования строения граничных слоев	12
1.1.5 Значение работ Харди	13
1.2 Граничная смазка: вторая четверть XX века	14
1.2.1 Эффект Ребиндера	15
1.2.2 Эффект Дерягина и изучение реологии граничных слоев	16
1.2.3 Граничный слой как квазикристаллическое и квазитвердое тело	17
1.2.4 Способы разрушения граничных слоев при трении	19
1.2.5 Первая кинетическая модель процесса разрушения граничного слоя	22
1.2.6 «Химическая» теория Боудена	24
1.2.7 Первые исследования механизма действия химически активных присадок	25
1.3 Третья четверть XX века	27
1.3.1 Модель Боудена и характерные зависимости коэффициента трения от температуры	27
1.3.2 Температурный метод оценки смазочной способности масел	30
1.3.3 Исследования Б. В. Дерягина	31
1.3.4 Исследования структуры граничного слоя и процесса граничной смазки А.С.Ахматовым	32
1.3.5 Исследования механических свойств граничных слоев	33
1.3.6 Трехчленный закон трения при граничной смазке	34
1.3.7 Исследования строения полимолекулярных граничных слоев	35
1.3.8 Влияние материалов и шероховатости поверхностей трущихся тел	37
1.3.9 Кинетическое описание процесса граничной смазки и концепция «дефекта смазочного слоя»	38

									Лист
									2
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	151000.2017.406.00 ПЗ				

1.3.10	Механизм смазочного действия химически активных присадок	41
1.3.11	Влияние окислительных процессов	43
1.3.12	Влияние экзозлектронной эмиссии и роль пион-радикалов ароматических углеводородов	44
1.3.13	Кинетические описания процесса граничной смазки химически активными средами	45
1.3.14	Трибохимия процесса граничной смазки	46
1.3.15	Избирательный перенос	47
1.3.16	Трибополимеризация	48
1.4.	Последняя четверть XX и начало XXI века	50
1.4.1	Основные направления исследований	50
1.4.2	Экспериментальные исследования процесса граничных слоев в процессе трения	51
1.4.3	Трибохимические процессы при граничной смазке	55
1.4.4	Избирательный перенос	58
1.4.5	Трибополимеризация	60
1.4.6	Деградация смазочных материалов при трении	62
1.4.7	Коллоидно-химические аспекты граничной смазки	63
1.5	Итоги развития представлений о граничной смазке в XX веке	69
2.	ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	73
2.1.	Течение в зазорах с облитерацией. Основные сведения	73
2.2	Механизм облитерации	75
2.3	Уравнение траектории молекул	79
2.4	Закон сохранения числа молекул	81
2.5	Щелевое уплотнение со стохастической геометрией	82
2.6	Физические свойства граничных смазочных слоёв	84
2.7	Сдвиг и скольжение	87
2.8	Утечки жидкости в узлах гидростатических машин и устройств	89
3.	ПОДХОДЫ К ИССЛЕДОВАНИЮ	91
3.1	Процессы полимеризации в зазорах	91
3.2	Система контроля физико химического состояния жидкости	99
3.3	Состояние жидкости в зазоре	101
4.	ВЫВОДЫ	108
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	111
	БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	112
	ПРИЛОЖЕНИЯ.....	114

ВВЕДЕНИЕ

На течение жидкости в узких (капиллярных) щелях влияют граничные условия, обусловленные в основном силами молекулярного взаимодействия, возникающими на границе раздела жидкой и твердой фаз. Под воздействием их на стенках щели происходит адсорбция полярно-активных молекул жидкости с образованием на них через некоторое время фиксированных граничных слоев, имеющих аномальную вязкость, отличающуюся по величине и свойствам от объемной вязкости. В частности жидкость, образующая этот слой, приобретает свойство упругой прочности на сдвиг.

В результате образования этого слоя утечка жидкости через щель будет вследствие уменьшения живого ее сечения переменной по времени, уменьшаясь с течением времени пребывания щели под перепадом давления. При очень же малых размерах щели утечка по истечении некоторого времени может полностью прекратиться.

Следовательно, в основе процессов герметизации капиллярных щелей лежат явления, происходящие на границе твердых фаз и покрывающих их тонких слоев жидкости, на которые нельзя распространить законы классической гидродинамики.

Эти законы гидродинамики справедливы лишь для сечения потока, несоизмеримо большего в сравнении с радиусом действия поля твердой фазы (металла), порядок величины которого обычно составляет от десятых долей микрона до 1 мк. В каналах же, размеры которых одного порядка величин с радиусом действия поля твердой фазы, объемный эффект может полностью исчезнуть, а процесс течения жидкости определится свойствами жидкости в граничном ее слое. Эти свойства граничных слоев определяются в основном не объемными структурными и физико-химическими свойствами молекул, а влиянием на них межфазного силового поля вблизи твердых стенок и взаимодействием молекул друг с другом и с полем этих стенок.

Рассматриваемое физико-химическое явление зарастивания капиллярных каналов - так называемая облитерация этих каналов интенсифицируется отложением на их поверхностях смол, рыхлых скоплений загрязнений и иных компонентов рабочей жидкости, являющихся структурно измененными элементами жидкости и суспензии твердых частиц загрязнителя различной степени дисперсности. Эти смолистые вещества и вязкие включения способствуют также удержанию в щели твердых частиц загрязнителя.

												Лист
												5
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	151000.2017.406.00 ПЗ							

1. ОБЗОР СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ВОПРОСА

1.1 Предыстория и начальный период

К концу XIX в. выяснилось, что гидродинамическая теория смазки, связывающая трибологическое поведение смазанного узла трения только с одной фундаментальной характеристикой смазочного материала - его сдвиговой вязкостью, - не объясняет причину того, что смазочные материалы, имеющие одну и ту же вязкость, в условиях, не способствующих образованию гидродинамического клина, оказывают подчас совершенно различное антифрикционное и противоизносное действие. А. Кингсбюри предположил, что в условиях, «когда нагрузка на узел трения будет очень велика или поверхность шероховата, или когда условия не благоприятствуют образованию масляного клина... способность смазочного материала снижать трение зависит от его маслянистости... Природа этого свойства является как бы местным увеличением вязкости жидкости, находящейся в области сил притяжения молекул поверхностного слоя металла» (1903). Десятилетием позже Рэлей обнаружил, что невидимые на глаз пленки жиров на поверхностях стекла заметно снижают трение по сравнению с трением этих же тел, но увлажненных или даже погруженных в воду или в парафиновое масло. В 1919 г. У. Б. Харди установил, что при нанесении на тщательно очищенные поверхности стеклянных пластинок тонкого слоя активного вещества трение резко снижается. Способность производить такой эффект зависит целиком от химического строения молекул жидкости, определяющего ее способность адсорбироваться твердым телом.

В 1921 г. И.Лангмюр перенес мономолекулярную пленку поверхностно-активного вещества с воды на стеклянную пластину, что позволило снизить коэффициент трения сопряжения стекло-стекло с единицы до 0,13. Несколько позднее А. Дево показал, что как «толстый», так и мономолекулярный слой масла (воска) оказывает при статическом трении одинаковое смазочное действие. Такой слой эффективен даже при концентрации, много меньшей, чем требуется для образования конденсированного монослоя. Р. М. Дилей на основании большого объема чисто трибологических экспериментов в 1918-1921 гг. пришел к выводу, что «ненасыщенные молекулы смазочного вещества прикрепляются, по-видимому, к молекулам металла, который они смачивают, образуя покровы, способные предупредить сцепление молекул соприкасающихся поверхностей». И, наконец, в 1914 г. было установлено, что смазочную способность нефтяных масел можно повысить до уровня растительных за счет добавления в нефтяные масла поверхностно-активных компонентов, прежде всего — жирных кислот. В 1919-1920 гг. на подобные методы повышения смазочной способности нефтяных масел уже были взяты патенты. В те годы, когда основатель учения о граничной смазке У. Б. Харди начал свои исследования, корректного объяснения этому эффекту не было.

										Лист
										6
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата						

151000.2017.406.00 ПЗ

1.1.1 Возникновение представлений о граничной смазке и первые результаты Харди

«В том виде смазки, который исследовался Тауэром и Рейнольдсом, и который часто называют совершенной смазкой, поверхности твердых тел полностью разделены смазочным слоем. Существует, однако, другой вид смазки, при котором поверхности твердых тел так близки друг от друга, что влияют непосредственно на физические свойства смазочного материала...Тогда действует то, что Осборн Рейнольдс называет „граничные условия“, и трение зависит не только от смазочного материала, но и от химической природы границ твердых тел. Граничная смазка так сильно отличается от совершенной смазки, что заставляет предположить наличие разрыва между двумя состояниями». Так пишет У. Б. Харди в своей статье, которая принесла ему всемирную славу и сделала его основателем совершенно нового направления исследований.

Выдвинутое Харди представление о виде смазки, принципиально отличающейся от жидкостной, в значительной степени основано на анализе собственных виртуозно поставленных экспериментов. Трибологические эксперименты проводились в камере, через которую пропускался очищенный и обезвоженный воздух. Харди оценивал статическое трение нагруженного ползуна по плоской пластине, причем ползуны применялись как полусферические (чтобы обеспечить «выдавливание» избытка смазочного материала и осуществить смазывание тонким слоем, непосредственно примыкающим к поверхностям трения), так и плоские. В качестве смазочных материалов применялись чистые химические соединения (гомологические ряды парафинов и соответствующих спиртов и жирных кислот). Смазывание осуществлялось либо путем создания избытка смазочного материала, либо путем получения тонкой невидимой пленки.

Коэффициенты трения для обоих вариантов смазывания практически одинаковы, так как при обильной смазке излишек ее выдавливается, и контакт осуществляется через тонкую невидимую пленку смазочного материала.

Этот тонкий слой, который не выдавливается под действием высоких Давлений (до 103 МПа), и который играет основную роль в разделении контактирующих поверхностей при их относительном перемещении, Харди назвал граничным. То особое состояние смазочного материала, в котором оно находится под воздействием силового поля твердой фазы и которое, согласно Харди, «нельзя назвать ни жидким, ни твердым», он также назвал «граничным». По его мнению, оно распространяется от твердой поверхности на сотни нанометров. Коэффициент трения представляет собой линейную убывающую функцию молекулярной массы смазочной среды для каждого гомологического ряда (иначе говоря, длины углеродной цепи или количества метиленовых групп в ней). Эти зависимости сохраняются при трении образцов из различных материалов (рис. I).

									Лист
									7
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	151000.2017.406.00 ПЗ				

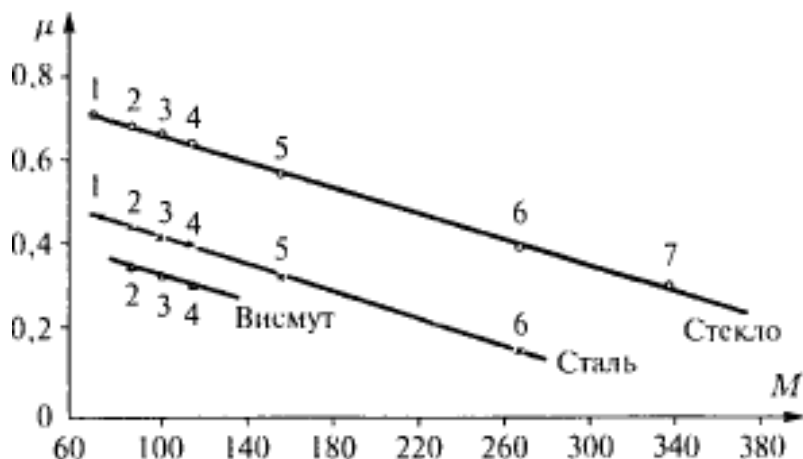


Рис. 1. Зависимость коэффициента статического трения от молекулярной массы парафинов для одноименных трущихся тел. Ползун полусферический из: о - стекла, х - стали, > - висмута (по Харди)

При одинаковой молекулярной массе наибольшие коэффициенты трения всех исследованных материалов получены при смазывании парафинами, наименьшие - при смазывании жирными кислотами.

Характер этих зависимостей сохраняется при трении по пластине как полусферического, так и плоского ползуна (рис.2).

Таким образом, согласно Харди, для гомологических рядов нормальных парафинов, спиртов и жирных кислот коэффициент трения f связан с молекулярной массой M углеводородов зависимостью:

$$f = b - aM, \quad (1)$$

где параметр a характеризует гомологический ряд и не зависит от материала трущихся тел (для одноименных пар), а параметр b зависит только от материала пар трения, уменьшаясь в направлении стекло - сталь - висмут, так что при изменении материала трущихся тел прямая, аппроксимирующая зависимость f от M , сдвигается параллельно самой себе.

Для разноименной пары трения значение b равно полусумме значений этого параметра, полученных из независимых экспериментов для каждого из материалов («правило среднего»). Убывание коэффициента трения с ростом длины углеводородной цепи молекул смазочной среды Харди объясняет тем, что эти молекулы адсорбируются на поверхностях трения полярными группами к поверхности и образуют ориентированные слои, подобные тем, которые Лапгмюр наблюдал при изучении адсорбции на поверхности жидкости. Эти молекулы в конденсированном адсорбционном слое ориентированы практически перпендикулярно к поверхности, образуя «молекулярный ворс» (рис.3).

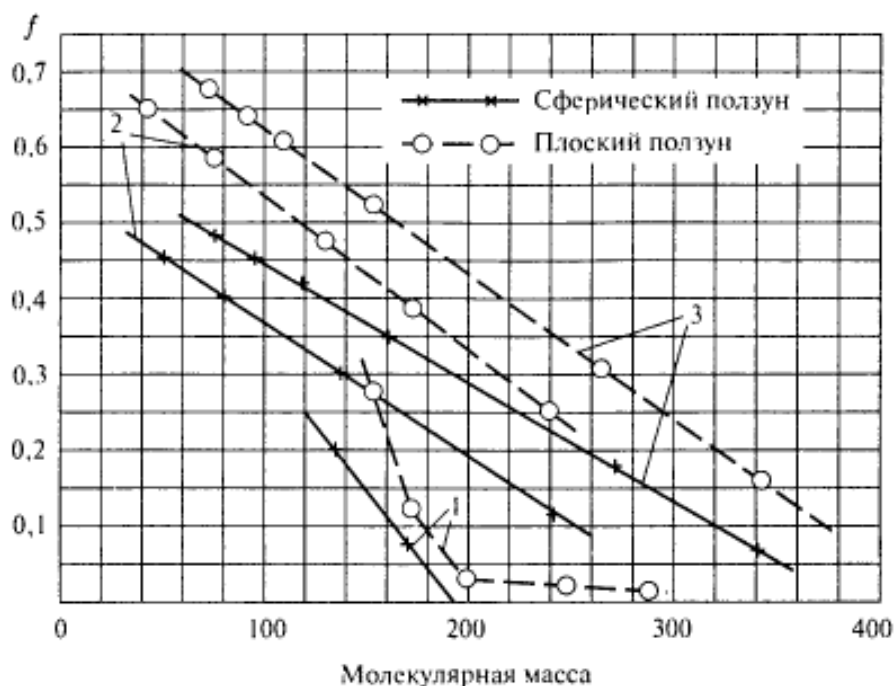


Рис. 2. Зависимость коэффициента статического трения стальных образцов от молекулярной массы по Харди и Биркамшоу: 1 - жирных кислот; 2 - спиртов; 3 - парафинов

Чем полярнее молекула, чем длиннее ее цепь, тем на большее расстояние разведены эти поверхности и, соответственно, тем слабее взаимодействие силовых полей твердых тел, обуславливающее, согласно Харди, сопротивление взаимному перемещению этих тел (т.е. тем меньше коэффициент трения). «По-видимому, - пишет далее Харди, - при достаточной длине цепи исчезает поле, и трение, следовательно, отсутствует». Действительно, при соответствующей молекулярной массе смазывающей среды перемещение ползуна происходит при минимальном тяговом усилии, и Харди даже наблюдал самопроизвольное перемещение ползуна («эффект сверхскользкости»).

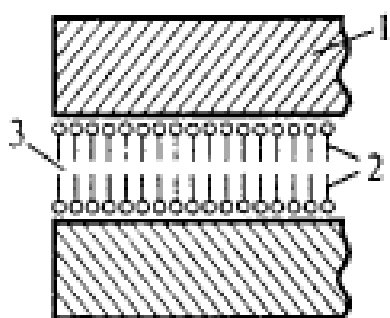


Рис. 3. Модель контакта при граничной смазке (по Харди): 1 - поверхность трения; 2 - адсорбированная молекула (o - активная группа, I - углеводородный радикал); 3 - поверхность сдвига

1.1.2 Латентный период граничной смазки

Харди (совместно с И.Даблдей) установил также эффект «латентного периода трения» в поверхностно-активных средах. При выдержке в такой среде через определенный промежуток времени (от нескольких минут до нескольких часов) трение снижается от начального, достаточно высокого, до некоторого, существенно меньшего значения, которое уже мало зависит от времени выдержки. Харди связывает этот эффект с кинетикой адсорбции и ориентации молекул смазывающего вещества в силовом поле твердой фазы. Для нормальных углеводородов, молекулы которых симметричны (и, следовательно, не обладают поверхностной активностью), латентного периода не наблюдается. Молекулы же ПАВ либо сразу адсорбируются «правильно» - карбоксильной группой (для жирных кислот) к металлу, либо - «неправильно» (метильным радикалом к металлу). Поскольку в последнем случае положение молекул неустойчиво, они через некоторое время (латентный период) опрокидываются и занимают устойчивое положение.

									Лист
									10
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата					

151000.2017.406.00 ПЗ

1.1.3 Влияние нагрузки

Эксперименты Харди показали, что при трении полусферического ползуна по плоской пластине в различных средах коэффициент трения в условиях граничной смазки не зависел от нагрузки. Но при использовании плоского ползуна в области АВ малых нагрузок наблюдалось снижение коэффициента трения с ростом нагрузки до определенной величины, при превышении которой увеличение нагрузки уже не оказывало влияния на коэффициент трения (рис.4).

Харди объяснил это тем, что в области малых нагрузок плоский ползун не выдавливает мультимолекулярный слой из контакта, в результате чего сдвиг происходит в этом слое, потерявшем текучесть, свойственную смазочному материалу в объеме. Когда слой утончается под давлением нагрузки до толщины в одну молекулу, обеспечивается выполнение закона Амонтона, т. е. независимость коэффициента трения от нагрузки, так что в левой части зависимости изменение трения происходит вследствие изменения толщины слоя смазки, а в правой части - вследствие взаимодействия между упорядоченными молекулярными слоями.

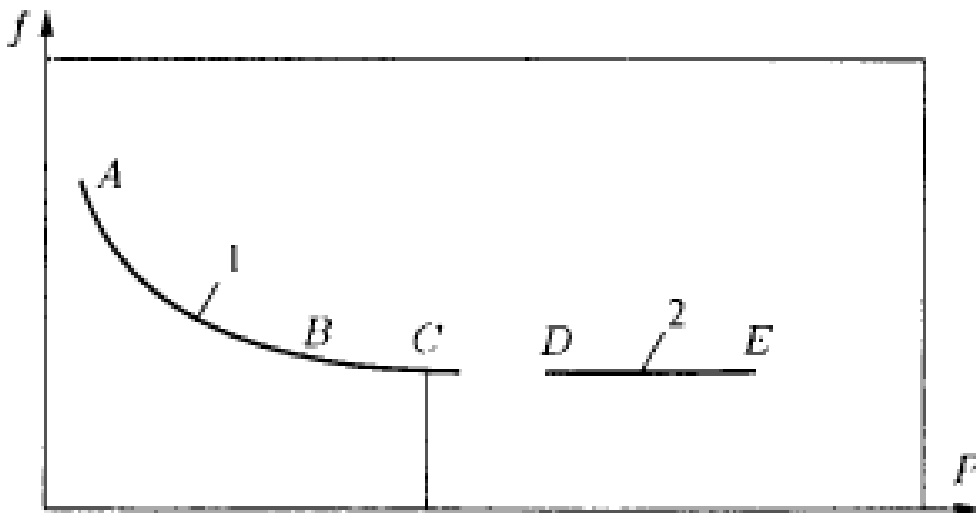


Рис. 4. Зависимость коэффициента трения от нагрузки при граничной смазке (по Харди и Биркамшоу): 1 - плоский ползун; 2 - полусферический ползун

1.1.4 Исследования строения граничных слоев

В конце рассматриваемого периода были начаты интенсивные исследования строения граничных слоев, образующихся на твердой подложке. Осуществить это непосредственно в трибологическом контакте не позволяли инструментальные методы того времени. Поэтому исследователи ограничивались изучением состава и структуры граничных слоев, образовавшихся на индивидуальных пластинах из различных материалов. У. Брэгг (1925), применив рентгеновские методы, установил, что граничные пленки имеют слоистое строение. Эти результаты позволили ему предположить, что смазочные свойства различных сред обусловлены их способностью приобретать в фрикционном контакте слоистую структуру. Граничный слой, по его представлениям, подобен колоде игральных карт: он выдерживает большие нормальные Давления, но при сдвиге отдельные карты легко скользят друг относительно друга. Такое упрощенное представление очень наглядно в качестве первого приближения.

Важно отметить, что Харди рассматривал граничную пленку как термодинамическую фазу: «Наши исследования, равно как и анализ структуры жирных пленок на твердых поверхностях, выполненный Брэггом и его сотрудниками, подтверждают реальность существования граничной Фазы. Как это впервые отметил Лесли, она обычно образуется с выделением тепла; в этой фазе сосредоточены сильнейшие электрические поля, проявляющиеся в так называемых контактных разностях потенциалов; наконец, она имеет особую молекулярную структуру. При граничной смазке мы имеем дело с половиной такой фазы, причем наши результаты показывают, что эта половина имеет толщину в несколько молекул». Глубина анализа Харди для того времени поразительна.

					151000.2017.406.00 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		12

1.1.5 Значение работ Харди

Таким образом. У. Б. Харди в первой четверти XX в. выдвинул представление о граничном состоянии вещества и о граничной смазке. Он же провел фундаментальные исследования этого процесса и предложил эмпирические уравнения для расчета коэффициента трения. Недаром А. С.Ахматов отметил, что «по мере развития представлений о граничной смазке все более ясным становится огромный вклад, внесенный У. Б. Харди в современные представления о граничной смазке... Теория Харди правильно отражает важнейшую категорию явлений граничного трения, имеющих техническое значение. Она... представляет собой первый шаг в развитии теории граничного трения, выдвигает ряд необходимых фундаментальных представлений, оставляя одновременно полную свободу для дальнейшего их обогащения и развития» [4, с. 373]. С этим высказыванием А. С. Ахматова трудно не согласиться.

					151000.2017.406.00 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		12

1.2 Граничная смазка: вторая четверть XX века

В рассматриваемый период продолжались исследования строения граничных слоев, нанесенных на одну отдельно взятую поверхность твердого тела. Было установлено, что граничные пленки представляют собой ориентированные многослойные образования. Так, Трилля (1931), используя рентгеновский структурный анализ, показал, что жирные кислоты, парафины, эфиры, кетоны, спирты и другие длинноцепные соединения, нанесенные на стеклянные или металлические пластинки, располагаются в виде слоев, параллельных поверхности подложки. Расстояния между слоями линейно возрастают с увеличением числа атомов углерода в молекулярной цепи для каждого гомологического ряда. Во всех случаях наблюдалась ориентация молекул в слоях, причем ориентация увеличивалась во времени до определенного уровня, а некоторые факторы, — например, наличие на стеклянной подложке пленок воды — снижали или даже устраняли эффект ориентации. Жирные кислоты, ориентируясь на металлической поверхности, взаимодействуют с ней, образуя мыла, что Трилля наблюдал по появлению дополнительного спектра от ориентированных молекул мыл. Каждый элементарный слой представляет собой некоторую «пластину», состоящую из двух молекулярных слоев, повернутых друг к другу активными группами, кроме ближайшего к твердому телу мономолекулярного слоя, который непосредственно связан активной группой с поверхностным слоем металла. В каждом слое молекулы ориентированы перпендикулярно поверхности раздела слоев, и чем длиннее цепь, тем прочнее связь между молекулами в слое вследствие сил когезии. По мере удаления от поверхности эффект ориентации ослабляется. Трилля в граничном слое наблюдал 400-600 элементарных «пластин» и, считая каждую состоящей из двух молекулярных слоев, он для олеиновой кислоты рассчитал толщину граничного слоя в 0,9-1,1 мкм.

Ориентация молекул смазочного материала в граничном слое была доказана также методом электронной дифракции в работах Мюризона (1934) и Эндрю (1936). Этот эффект в граничных слоях зависел от наличия ПАВ в составе смазочной среды и от материала, на который наносилась пленка углеводородов. Фивег и Клюге (1933) установили ориентацию молекул в граничном слое по выпрямлению переменного тока, пропускаемого непосредственно через смазываемый подшипниковый узел. Максимум эффекта ориентации, оцениваемого по величине выпрямленного тока, соответствует минимальному коэффициенту трения. С ростом скорости эффект ориентации снижается и наконец исчезает. Наблюдается рост этого эффекта с увеличением нагрузки и с введением в масло ненасыщенных соединений.

										Лист
										14
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата						

151000.2017.406.00 ПЗ

1.2.1 Эффект Ребиндера

Крупные открытия, позволившие сделать большой шаг в понимании механизма процессов трения при граничной смазке и подойти вплотную к управлению этими процессами, были сделаны отечественными учеными П. А. Ребиндером и Б. В. Дерягиным. П. А. Ребиндер (1928) установил, что адсорбция полярных соединений, растворенных в окружающей твердые тела неполярной среде, облегчает диспергирование этих тел. Указанный эффект, сводящийся к пластифицированию тончайших поверхностных слоев твердых тел в поверхностно-активной среде (эффект Ребиндера), играет важную роль в процессе граничной смазки, на что убедительно указал сам П. А. Ребиндер.

					151000.2017.406.00 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		15

1.2.2 Эффект Дерягина и изучение реологии граничных слоев

В этот же период Б. В. Дерягин с сотрудниками [5] ввел представление о расклинивающем действии тонких смазочных слоев, заключающееся в том, что при достаточно сильном взаимодействии поверхностей контактирующих тел с молекулами смазочного материала пленка, разделяющая эти поверхности, будучи сжата до определенной толщины, сопротивляется своему утонению и развивает некоторое противодействие, стремящееся раздвинуть эти поверхности. Это явление Б. В. Дерягин объясняет взаимодействием, взаимным наложением сольватных слоев двух сближенных поверхностей. Расклинивающий эффект определяется расстоянием между контактирующими поверхностями, резко возрастая с его уменьшением, причем он отличен от вязкого сопротивления среды сближению погруженных в нее тел. Б. В. Дерягин, исследуя течение различных жидкостей в капиллярах специальной формы, установил также, что механические свойства граничного слоя толщиной в несколько десятых микрометра отличны от свойств жидкости в объеме.

Еще более убедительно наличие аномальной вязкости граничных слоев было показано им же с помощью специально разработанного «метода сдувания» [6], в котором под влиянием тангенциального усилия, создаваемого потоком воздуха или другого газа, направленного параллельно поверхности твердого тела, в пленке масла, нанесенной на эту поверхность, возникает послойное течение, в результате которого она приобретает форму пологого клина. Анализ формы этого клина позволяет оценить «пристенную» вязкость исследуемой жидкости в функции расстояния от стенки. При переходе от объема масла, включающего поверхностно-активные компоненты, к граничному слою (на расстоянии 0,1-0,2 мкм от поверхности твердого тела) вязкость скачкообразно изменяется (в большинстве случаев увеличивается), т.е. граничная пленка имеет четко выраженную границу раздела с объемом жидкости. Это позволило Б. В. Дерягину заключить, что «граничный слой жидкости находится в особом агрегатном состоянии и имеет свойство особой фазы, отличной от объемной», и подтвердить послойное расположение центров молекул адсорбата в граничном слое.

Другим важным достижением Б. В. Дерягина является доказательство строгого выполнения установленного им двучленного закона трения для условий граничной смазки. Анализ результатов своих экспериментов позволил ему сделать вывод о «наличии предельного напряжения сдвига граничных слоев, возрастающего с нормальной нагрузкой и не исчезающего даже при отрицательной нагрузке», а также что кинетика латентного периода не может быть объяснена скоростью диффузии молекул ПАВ к адсорбенту, а только процессами в самом граничном слое.

1.2.3 Граничный слой как квазикристаллическое и квазитвердое тело

В 1940 г. Бику, Гивенсу и Смигу при испытании на четырехшариковом волчке удалось установить существование некоторой «критической» скорости, при превышении которой коэффициент трения начинает заметно уменьшаться, а электрическое сопротивление в контакте резко увеличивается, что было объяснено переходом от граничной к «квазигидродинамической» смазке. В эти же годы А. С. Ахматов рассматривает формирование граничных слоев из расплава или раствора как одно из явлений кристаллизации, а граничный слой — как моно- или поликристаллическое тело, возникшее за счет зародышевой функции первичного слоя. Граничный слой может рассматриваться как квазитвердое тело, обладающее упругостью формы и определенным предельным напряжением сдвига, зависящим от толщины смазочного слоя и приложенного поперечного давления [7]. Это было показано экспериментами на наклонном маятнике, поскольку затухание амплитуды колебаний при сформированном граничном слое происходит по линейному закону, т. е. трение не зависит от скорости, как и при сухом трении твердых тел, а при дезориентированном граничном слое затухание происходит по логарифмическому закону, поскольку трение зависит от скорости, как при внутреннем трении, то есть при комнатной температуре граничный слой ведет себя как твердое тело, а при 85°C — как вязкая жидкость (рис. 5).

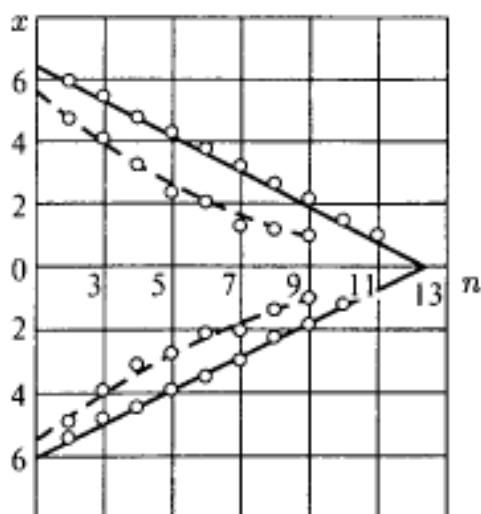


Рис. 5. Затухание колебаний наклонного маятника А. С. Ахматова в присутствии граничного слоя стеариновой кислоты толщиной 25 молекулярных слоев на стали: -o- - при $18,5^{\circ}\text{C}$ - квазитвердое состояние слоя; --o-- - при 85°C - жидкое состояние слоя

А. С. Ахматов также установил наличие некоторой «критической» толщины граничного слоя (порядка 50 молекулярных слоев), при превышении которой начинает проявляться зависимость коэффициента трения от скорости (1940), т.е. снижение амплитуды колебаний маятника во времени происходит по логарифмическому закону.

151000.2017.406.00 ПЗ

1.2.4 Способы разрушения граничных слоев при трении

В рассматриваемый период было положено начало исследованию трех основных причин разрушения граничного слоя: из-за постепенного истощения активных компонентов в смазочном материале, превышения нагрузки в контакте над некоторой критической величиной и превышения критической температуры при трении. Так, в 1934 г. Бюхе, а затем Лангмюр и Шефер показали, что смазочный слой определенной толщины, разделяющий трущиеся тела, после определенного числа проходов ползуна разрушается, о чем свидетельствует резкое увеличение коэффициента трения. В 1939 г. Б. В. Дерягин [8] установил, что долговечность граничного слоя зависит от природы смазочного материала, возрастает при увеличении толщины этого слоя и при введении в масло жирной кислоты даже в малой концентрации. Она снижается с ростом нагрузки и скорости скольжения, а также с попаданием в масло кислорода. При этом смазочные среды, обеспечивающие большую долговечность граничного слоя, развивают большее расклинивающее давление, которое, в свою очередь, может служить «мерой прочности связи между маслом и поверхностью твердого тела — сольватации последней». Еще раньше Бюхе показал, что чем больше теплота смачивания Железного порошка исследуемым маслом, тем большее время (при прочих равных условиях) требуется для разрушения граничных слоев при трении.

В экспериментах П. А. Ребиндера и Н. Н. Петровой (1939) разрушение граничных слоев при трении происходит при достижении определенного «критического» давления в контакте, признаком чего является резкое возрастание коэффициента трения и скачкообразное повышение скорости изнашивания. Это критическое давление зависит как от состава смазочной среды, так и от свойств металла, из которого изготовлены трущиеся тела. Для сравнительно мягких металлов (меди, алюминия) даже в средах, обладающих значительной поверхностной активностью, критические давления не превышали 100 МПа, а для стальных пар трения оно не достигалось при 140 МПа. Тем не менее, для каждой пары трения критическое давление возрастало с увеличением поверхностной активности смазочных сред. Авторы работы связывают этот эффект с различной способностью молекул среды к проникновению в микропоры металла, что препятствует локализации напряжений в точках фактического контакта.

Проведенные в этот период исследования показали, что при повышении температуры узла трения до некоторого критического уровня также достигается разрушение граничного смазочного слоя. В июле 1930 г. А. Лево во время своего доклада в Сорбонне продемонстрировал эксперимент, в котором спичка, снабженная кусочком картона в качестве резонатора, скользила по стеклу, смазанному тонким слоем поверхностно-активного вещества. Нагревание стекла привело к тому, что характер движения стал скачкообразным, появились вибрации «ползуна», имеющие акустическую частоту. Это было объяснено разрушением смазочного слоя при достижении определенной температуры и переходом к трению без смазки. Позднее (1937) резкое повышение трения в процессе нагрева узла трения от

внешнего источника тепла,	при достижении определенных для каждого	151000-2017-406-00-113	19
смазочного материала температур	наблюдается в экспериментах как Берлаге		20
Изм. Прост. Числ. Дата	№ докум. Подпись Дата		
Изм. Прост. Числ. Дата	№ докум. Подпись Дата		

Блока на четырехшариковом волчке, так и Ноттедж на машине Харди. До достижения этих температур (breakdown temperature) коэффициенты трения в режиме граничной смазки практически неизменны. Чем выше противозадирные свойства исследуемых смазочных сред, тем при большей температуре наступало разрушение граничного слоя (Берлаге и Блок). Согласно данным Ноттедж, температура разрушения граничного слоя возрастала по мере повышения содержания ПАВ (пальметиновой кислоты) в инактивном масле.

Фундаментальные исследования предельных температур работоспособности в этот период были проведены в Кембриджской лаборатории Ф. Ф. Боудена. Там к концу тридцатых годов был разработан весьма совершенный для своего времени трибометр (машина трения Боудена— Лебена), с помощью которого Боуден и его сотрудники установили, что при смазывании трибологического контакта (пара трения «сталь — сталь») такими средами, как белое масло, жидкие спирты и низшие жирные кислоты перемещение осуществляется скачками (скачкообразное изменение коэффициента трения), а если смазывание осуществляется высшими жирными кислотами, то перемещение осуществляется непрерывно, без скачков (1939). В 1940 г. Тейбор показал (также для пары трения «сталь — сталь»), что если при смазывании высшими жирными кислотами и некоторыми коммерческими маслами при комнатной температуре наблюдается непрерывное («гладкое») скольжение, то при нагреве узла трения и окружающего его смазочного материала до определенной для каждого смазочного материала температуры непрерывное скольжение сменяется скачкообразным и коэффициент трения увеличивается до значений, характерных для сухого трения (рис.6).

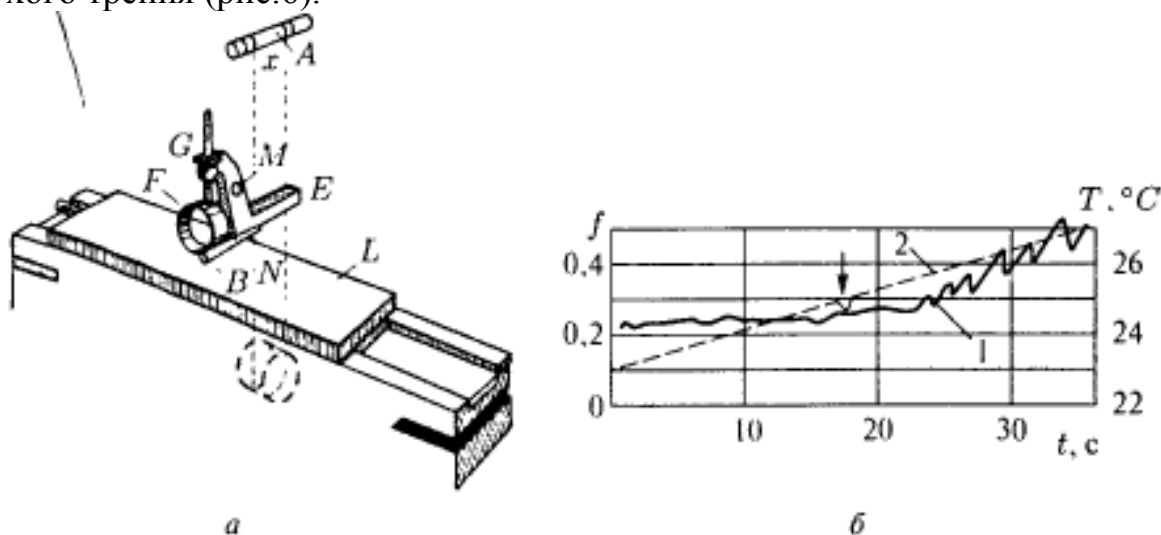


Рис.6. Машина трения Боудена - Лебена (а) и участок зависимости {б) коэффициента трения / образцов из мягкой стали со смазкой дифениламином (1) и повышение температуры Т (2) от времени испытания t. Стрелкой показана температура плавления смазочного материала (по Тейбору)

Этот переход от непрерывного скольжения к скачкообразному является обратимым и непрерывное скольжение возобновляется по мере остывания трибологического контакта до этой же температуры, названной Тейбором «переходной» (transition temperature). Тейбор предположил, что переход от

непрерывного скольжения к скачкообразному объясняется дезориентацией	Лубт
десорбцией молекул смазочного материала	1510001007 406.00 ПЗ
Изм.	Лист
№ докум.	Подпись
Дата	Дата

слое, а значение переходной температуры может служить характеристикой прочности связи граничного слоя с поверхностью трения.

Дальнейшие исследования Тейбора и его сотрудника Фривинга (1940-1942) показали, что для чистых углеводородов, спиртов, кетонов и амидов переходные температуры близки температуре их плавления, а для высших жирных кислот и эфиров — существенно выше, чем температуры плавления, причем переходные температуры для жирных кислот возрастают с увеличением длины цепи углеводородного радикала.

1.2.5 Первая кинетическая модель процесса разрушения граничного слоя

В 1944 г. Фривинг попытался дать представлениям об адсорбционно-десорбционном механизме образования и разрушения граничных смазочных слоев определенное теоретическое обоснование [9]. Разделение трущихся тел при граничной смазке осуществляется слоем, состоящим из молекул ПАВ, адсорбированных на поверхностях трения из смазочного материала.

Этот слой находится в динамическом равновесии с объемом смазочного материала, т. е. одновременно идут два процесса — адсорбция ПАВ и их десорбция, причем равновесие с ростом температуры смещается в сторону уменьшения доли молекул ПАВ, находящихся в адсорбированном состоянии. Переходная температура реализуется в тот момент, когда концентрация молекул ПАВ на поверхности падает вследствие десорбции до определенной, постоянной для данного трибосопряжения величины. Отсюда, исходя из того, что константа равновесия связана с температурой процесса изохорой Вант Гоффа, Фривинг пришел к уравнению:

$$\ln C = -\frac{U}{RT_t} + \text{const} \quad (2)$$

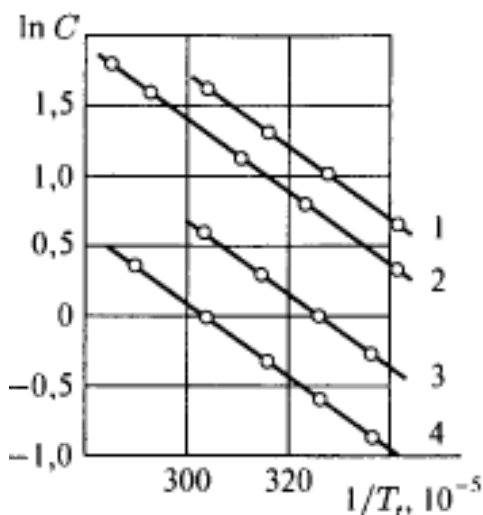
где C — концентрация ПАВ;

U — «теплота адсорбции»;

R — газовая постоянная;

T_t — переходная температура (по абсолютной шкале).

Линейность зависимости $\ln C$ от $1/T$ (Фривинг доказал экспериментально применительно к ряду жирных кислот и их производных, растворенных в различных концентрациях в инактивном масле (рис. 7). Из этих графиков он рассчитал значения U для исследуемых ПАВ. Для жирных кислот они были в пределах 50-56 кДж/моль, для метилстеарата — 36 кДж/моль, для этилстеарата — 16,4 кДж/моль. Полученные результаты подтверждают предположение, что разрушение граничного слоя происходит из-за десорбции ПАВ. В дальнейшем идеи Фривинга были развиты рядом исследователей.



Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

Рис. 7. Зависимость обратных переходных температур от концентрации в белом (инактивном) масле жирных кислот: 1 - капроновой, 2 - олеиновой, 3 - миристиновой, 4 - стеариновой (по Фривингу)

					<i>151000.2017.406.00 ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		22

1.2.6 «Химическая» теория Боудена

Позднее Тейбор [10] предположил, что жирные кислоты, реагируя с поверхностью активных металлов, образуют соответствующие соли (мыла) этих металлов, которые образуют прочно связанные с этой поверхностью ориентированные граничные слои со значительной продольной когезией составляющих их молекул. Дезориентация этих слоев происходит при температурах размягчения соответствующих мыл в объеме, которые значительно выше температур плавления образовавших их жирных кислот. При трении металлов, не образующих мыл исследуемых жирных кислот (инактивных металлов), дезориентация граничного слоя происходит при температурах плавления этих кислот. «В обоих случаях дезориентация происходит при температуре, отвечающей (по данным опытов на трение) разрушению граничного слоя», — позднее писал по этому поводу Тейбор. Характерно, что температуры дезориентации жирных кислот при трении активных металлов (Cd, Си, Zn) и соответствующих мыл этих кислот, нанесенных на неактивный металл (Pt), очень близки. Образование на поверхностях трения активных металлов прочных граничных слоев из продуктов химического взаимодействия этих металлов с жирными кислотами требует присутствия кислорода и воды и предположительно невозможно без присутствия на поверхностях трения окисных пленок, через которые жирные кислоты реагируют с металлами.

Минимально необходимая для осуществления эффективного смазывания толщина граничного слоя зависит от природы трущихся тел. При этом граничный слой, состоящий из молекул даже малоэффективных смазочных материалов, способен заметно снизить количество металла, переносимого в процессе трения с одной поверхности на другую. «Хотя металлическое взаимодействие при хорошей смазке оказывает малое влияние на трение, ею определяется износ поверхностей: две хорошие смазки могут дать двадцатикратное различие в переносе металла при практически одинаковом трении» (Тейбор). Уменьшение переноса осуществляется за счет уменьшения размера переносимых частиц металла, а не за счет количества перенесенных частиц. Граничный слой даже после размягчения защищает поверхности трения и теряет эту способность лишь после достижения температуры десорбции. Более подробно сформулирована «химическая» теория в знаменитой монографии Боудена и Тейбора «Трение и смазка твердых тел», опубликованной в 1950 г.

										Лист
										24
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата						

151000.2017.406.00 ПЗ

1.2.7 Первые исследования механизма действия химически активных присадок

Уже в 20-е гг. XX в. для предотвращения заедания тяжело-нагруженных сопряжений (прежде всего — гипоидных передач) в масла Стали добавляли противозадирные присадки. К 1937 г. до 90% зарубежных масел для смазывания гипоидных передач содержали свинцовые мыла или осерненные жиры. В эти годы начинают изучать механизм действия противозадирных присадок. В основном, рассматривают две альтернативные версии: либо эти приемки, подобно жирным кислотам, образуют особо прочные адсорбционные слои, либо они образуют легко изнашивающиеся пленки, которые таким образом обеспечивают снижение давления на тяжело нагруженных участках трибологического контакта, которые без этого подверглись бы катастрофическому изнашиванию. Лондонская конференция 1937 г. вполне резонно приняла вторую точку зрения. В 1940-е п. встал вопрос о необходимости разработки также высокотемпературных противоизносных присадок. Бик, Гивенс и Вильяме в 1940 г. показали, что добавление к очищенному (белому) нефтяному маслу трикрезилфосфата (ТКФ) в концентрациях до 3,2 % обеспечивает заметное снижение износа стальных шариков. При дальнейшем повышении содержания ТКФ износ снова начал повышаться. В то же время, испытания в этой же среде позолоченных шариков не показали снижения износа по сравнению с испытаниями в чистом масле. Авторы предположили, что механизм противоизносного действия ТКФ сводится к химическому взаимодействию присадки с поверхностными слоями трущихся тел по площади их фактического контакта, в результате чего образуются легкоплавкие эвтектики железа с фосфором, которые легко изнашиваются, обеспечивая выглаживание поверхностей трения. Это обеспечивает условия для проявления квазигидродинамического эффекта, так что образовавшийся масляный клин раздвигает поверхности трения, предотвращая их дальнейшее изнашивание. Еще большее снижение износа удалось достигнуть при совместном применении ТКФ и длинноцепных полярных соединений. Исследовались химически активные среды также и по описанной выше методике Тейбора.

Так, в 1942 г. Хьюг и Уиттингем на машине трения Боудена—Лебена показали, что как коэффициенты трения, так и переходные температуры различных соединений зависят от материала трущихся тел и от длины углеводородной цепи. При испытании химически активных смазочных сред авторы обнаружили, что с повышением температуры выше переходной, соответствующей увеличению коэффициента трения и переходу к прерывистому перемещению ползуна, достигается некоторая температура (200-220° С), при которой коэффициент трения резко снижается, скачкообразное его изменение прекращается и наблюдается коррозия металлических образцов в зоне трения. Авторы предположили, что роль смазочного материала в этом случае играет «пленка продуктов реакции... благодаря своей толщине и некоторой жесткости, а не вследствие какой-нибудь ориентации в пленке». Дальнейшие исследования механизма действия химически активных сред проводились уже в следующие

десятилетия.

155 0000220174406000173

Лист

286

1.3 Третья четверть XX века

1.3.1 Модель Боудена и характерные зависимости коэффициента трения от температуры

В первой части знаменитой монографии Боудена и Тейбора [11], о которой упоминалось выше, были обобщены практически все известные к тому времени материалы по трибологии, включая материалы исследования трения при граничной смазке. Часть из этих материалов была проанализирована в предыдущем разделе. Здесь мы остановимся на двух ключевых моментах. Полемизируя с Харди, чью модель граничной смазки они считали упрощенной и годной лишь для описания легких режимов этого процесса, Боуден и его сотрудники пришли к заключению, что в тяжело нагруженных узлах трения по вершинам отдельных микронеровностей контактирующих тел имеет место непосредственный металлический контакт, локализованный адсорбированными молекулами активного компонента смазочного материала (рис. 8).

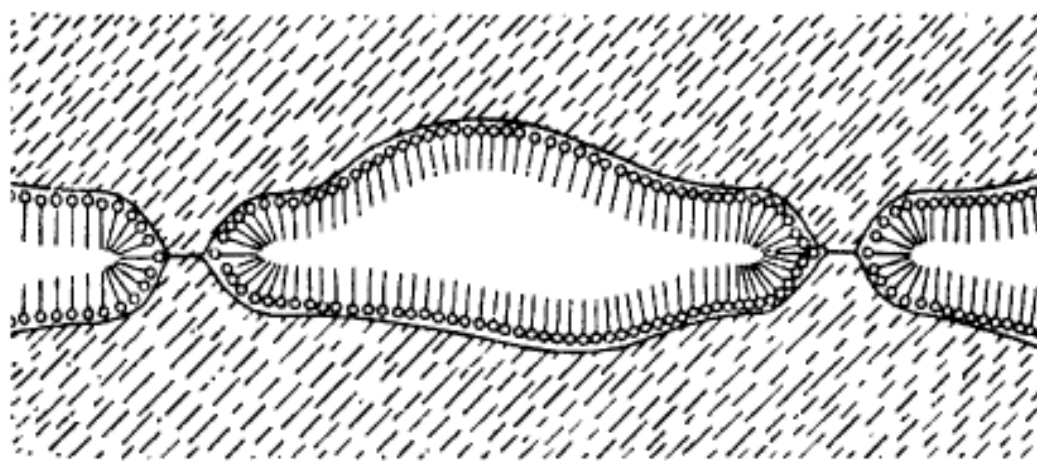


Рис. 8. Модель контакта при граничной смазке по Боудену

Сила трения F этих тел складывается из сопротивления γ_m срезу адгезионных связей на участке металлического контакта и сопротивления $\tau_{см}$ сдвигу смазочного слоя на остальной площадке контакта, которое, естественно, во много раз меньше. Согласно [11]:

$$F = A[\alpha\tau_m + (1 - \alpha)\tau_{см}], \quad (3)$$

где A — суммарная площадь контакта, несущая нагрузку;

α — доля металлического контакта;

τ_m и $\tau_{см}$ — удельные сдвиговые сопротивления соответственно на участке металлического контакта и на полностью смазанном участке поверхности (определяются при независимом эксперименте).

Такая модель удовлетворительно объясняет как наличие изнашивания трущихся тел в процессе граничной смазки даже до разрушения граничного слоя, так и фрикционный перенос частиц металла с одной поверхности трения на другую при граничной смазке.

В этой же работе были представлены зависимости коэффициента трения от температуры для следующих основных типов смазочных сред при граничной смазке (см. рис.9): для инертного (например, чистого парафинового) масла (I), для ПАВ (например, для жирной кислоты) или его раствора в инертном масле (II), для противозадирного (EP) смазочного материала (III) и для смеси противозадирного смазочного материала и жирной кислоты (IV). Резкое снижение трения в химически активных средах при превышении определенной температуры T_T объясняется образованием на поверхностях трения защитной пленки из продуктов химической реакции активного компонента смазочного материала с металлом (кривая III на рис. 9). Комбинация EP присадки и жирной кислоты может обеспечить низкое трение в широком интервале температур (кривая IV).

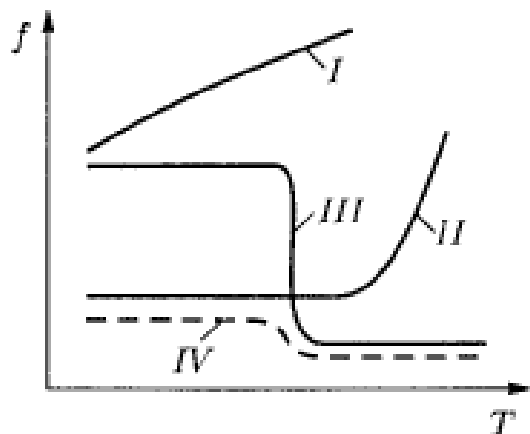


Рис. 9. Характерные зависимости коэффициента трения от температуры в режиме граничной смазки (по Боудену)

Наконец, кратко остановимся на оценке влияния скорости скольжения на коэффициент трения при граничной смазке в работе [11]. Как уже отмечалось выше, при трении в эффективных средах наблюдалось «гладкое» (непрерывное) скольжение, а при смазывании неэффективными средами — прерывистое, то есть оно состояло из чередования проскальзываний и остановок (скачкообразное изменение коэффициента трения или Stick-slip process).

В результате при изменении скорости скольжения от 0,001 до 2 см/с для стальных поверхностей, смазанных пеларгоновой кислотой (эффективное смазывание) трение было непрерывным и не зависело от скорости скольжения, а при смазывании неэффективным деканом трение при проскальзывании не зависело от скорости, а при прилипании — снижалось с ростом скорости.

Падающий характер зависимости трения от скорости вообще показывает, согласно [11], на возможность прерывистого скольжения. В 1951г. Д. Клейтон указал на существование двух типов зависимостей коэффициента трения от скорости в режиме граничной смазки: падающая (характерная для чистых масел и подшипниковых материалов) и возрастающая (характерная для жирных кислот). В первом случае наблюдались механические релаксационные колебания (скачкообразное движение) системы, во втором — нет. Такое наблюдение имело большое практическое значение, так как релаксационные колебания в технике могут быть весьма опасными.

1.3.2 Температурный метод оценки смазочной способности масел

В начале 1950-х гг. методика трибологических испытаний, разработанная Тейбором, которая включала медленное относительное перемещение трущихся тел (для минимизации фрикционного нагрева) и постепенный нагрев узла трения от внешнего источника тепла, так что температура во фрикционном контакте практически равнялась задаваемой извне объемной температуре, была развита М. М. Хрущевым и Р. М. Матвеевским (1952), установившими, что переходная температура по Тейбору приблизительно равна критической температуре по Блоку, т.е. температуре, при достижении которой происходит заедание смазанных узлов трения и которая не зависит от скорости и контактной нагрузки, а только от природы масла и свойств трущихся тел. Это позволило разработать температурный метод оценки смазочных свойств масел, нашедший широкое применение в исследовательской практике [12]. В эти же годы было установлено, что на прочность граничного смазочного слоя большое влияние оказывает твердость подложки и при пластическом деформировании контактирующих тел разрушение граничного слоя достигается даже при комнатной температуре (А.П.Семенов, 1952; Хирст, Кэрридж и Ланкастер, 1953).

					151000.2017.406.00 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		20

1.3.3 Исследования Б. В. Дерягина

В рассматриваемый период Б. В. Дерягин приходит к выводу, что «монослои не могут служить достаточной защитой от износа. Причину понижения износа надо искать в буферном действии толстых полимолекулярных слоев» (1951). Особая структура граничных слоев «делает естественным сближение их свойств со свойствами смектических фаз жидких кристаллических веществ». Наблюдается четкий параллелизм между изменением вязкости пристенных граничных слоев, связанным с их особой структурой, и маслянистостью смазочных средств. Сложность процесса граничной смазки связана, в частности, с тем, что «связь между ориентацией адсорбированных молекул и коэффициентом трения носит взаимный характер, и процесс трения способен менять ориентацию молекул ПАВ» (Б. В. Дерягин, 1957). Отметим также установление Б. В. Дерягиным и его учениками немонотонного характера изменения коэффициента трения очень чистых стальных и стеклянных поверхностей, смазанных чистым вазелиновым маслом, при добавлении в это масло некоторых ПАВ (рис. 10). Этот эффект объясняется различной степенью заполнения поверхностей трения адсорбированными молекулами ПАВ и изменением характера их ориентации от планарного через смешанный планарно-гомеотропный к гомеотропному плотноупакованному, что обеспечивает «выглаживание» образовавшейся при смешанной ориентации «молекулярной шероховатости» [13].

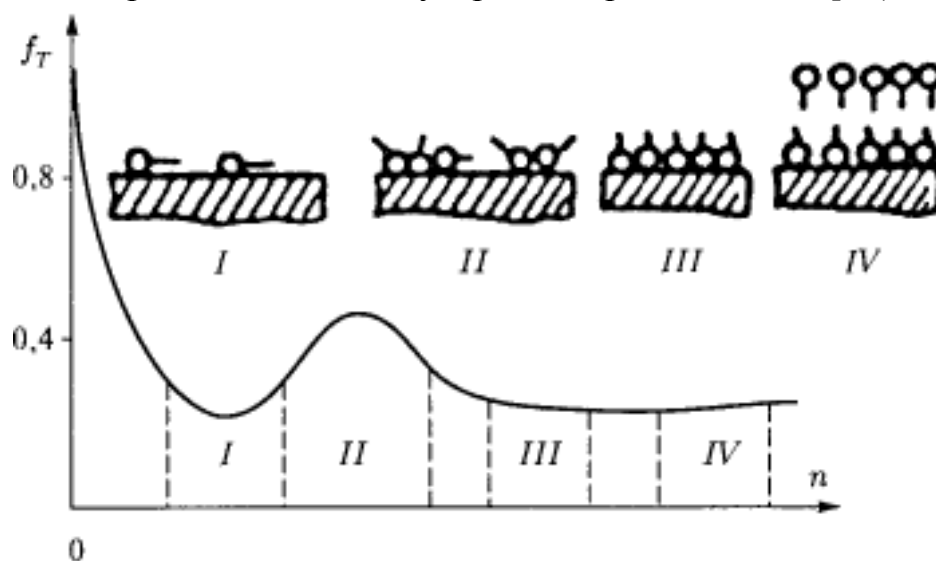


Рис. 10. Зависимость коэффициента трения f от концентрации ПАВ в инактивном масле и предполагаемый характер ориентации полярных молекул на поверхностях трения при различной их концентрации (по Г. И. Измайловой и Б. В. Дерягину)

1.3.4 Исследования структуры граничного слоя и процесса граничной смазки А.С.Ахматовым

Анализировались агрегатное состояние, структура и физические свойства граничных слоев с точки зрения структурной механики образующих эти слои адсорбированных молекул. Граничные слои формируются из координационных димеров. На поверхности металла эти димеры разделяются, поскольку энергия их связи ниже адсорбционного потенциала. При формировании граничных слоев из объема двумерных граничных кристаллов происходит селекция линейных конфигураций, идущих на построение кристалла, и, отчасти, «раскручивание» поворотных изомеров, «выражающее адаптивное поведение молекул при их переходе из объема к адсорбционной фиксации». Возможны также деформации углеродных цепей молекул, образующих граничные слои (например, осевое сжатие, растяжение, изгиб и т. д.) за счет деформации тетраэдрических углов подобных структур. Модуль осевой упругости метиленовых цепей почти точно равен модулю упругости алмаза. Поскольку на участках тяжело нагруженного трибологического контакта трущиеся тела разделены мономолекулярными или бимолекулярными адсорбированными слоями, так что метиленовые цепи молекул, образующих моно- или бимолекулярный слой, работают в этих условиях, главным образом, на осевое и всестороннее сжатие, А. С. Ахматов именно упругостью алмазоподобной метиленовой структуры объяснил способность таких слоев «развивать огромное сопротивление сжатию и раздавливанию». Мультимолекулярный слой рассматривается как коллектив параллельно расположенных макромолекул, метиленовые цепи которых связаны между собой многократными перекрестными, аддитивно усиленными дисперсионными силами, а также квадрупольным взаимодействием. Развиваемое таким слоем тангенциальное сопротивление сдвигу пропорционально квадрату числа взаимодействующих групп (радикалов), а нормальное сопротивление сжатию пропорционально кубу числа взаимодействующих групп — и концевых, и образующих метиленовые цепи. — что и определяет многократное превышение модулем сжатия модуля сдвига граничных слоев [4].

									Лист
									22
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата					

151000.2017.406.00 ПЗ

1.3.5 Исследования механических свойств граничных слоев

Поскольку единичный граничный слой столь тонок, что непосредственно измерить его механические характеристики не представлялось возможным, А. С. Ахматов и Л. В. Кошлакова (Панова) выполнили измерения упругих констант граничных слоев путем аддитивного сложения (мультипликации) деформаций стопы тонких, исключительно гладких металлических пластин, на каждую из которых был нанесен граничный слой заданной (и одинаковой для всей стопы) толщины. В результате измерений суммарных деформаций этой «стопы слоев» было установлено, что граничные слои обладают истинной упругостью формы и для них выполняется закон Гука. Авторы построили диаграмму «деформация - напряжение» и рассчитали упругие константы граничных слоев, установив также зависимость этих констант от удаления от поверхности. Коэффициент Пуассона для граничных слоев близок к 0,5, т.е. граничные слои сжимаются и растягиваются практически без изменения объема (наподобие резины).

					<i>151000.2017.406.00 ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		23

1.3.6 Трехчленный закон трения при граничной смазке

В эти же годы, развивая теоретически обоснованный двучленный закон трения, предложенный Б. В. Дерягиным, А. С. Ахматов пришел к необходимости учесть также влияние на силу трения поля твердой фазы и предложил трехчленную формулу [4]:

$$F = f[S_0(p_0 + p_m) + N], \quad (4)$$

где f — «истинный» коэффициент трения;

S_0 — площадь фактического контакта;

p_0 и p_m - удельные силы притяжения соответственно граничных слоев и конденсированных фаз;

N — нормальная нагрузка.

Таким образом в уравнении (4) отдельно учитываются Ван-дер-Ваальсовы силы притяжения граничных слоев и конденсированных фаз. Пользуясь этой формулой, А. С. Ахматов и Г. Н. Учуваткин (1969) смогли определить и p_0 и p_m . Для ряда металлов авторы показали, что пленка ПАВ толщиной 500 молекулярных слоев полностью экранировала силовое поле твердого тела, и F в этих условиях зависит только от p_0 и N . Отсюда не представляло сложности оценить p_0 (по расчетам авторов $p_0 = 2200$ Па), а затем, варьируя толщину слоя жирной кислоты, определить p_m . Эта величина зависела от природы контактирующих металлов и имела порядок десятков Паскалей. Величина p_m резко уменьшалась с увеличением толщины смазочного слоя (т.е. расстояния между контактирующими телами), хорошо отвечая формуле Казимира—Липшица ($p_m = kh^{-4}$). Отметим также, что Г. Н. Учуваткин подтвердил установленный Харди линейный характер снижения коэффициента трения по мере увеличения длины цепи в домологическом ряду жирных кислот вплоть до двадцатого члена этого ряда (1969).

В этот же период Зиссам (1957) при исследовании кинетического трения стального шара по пластине, покрытой мономолекулярными слоями различных ПАВ, также подтвердил наличие этого эффекта, но снижение коэффициента трения для жирных кислот осуществлялось с 8-го до 14-го члена гомологического ряда, а далее он не изменялся.

1.3.7 Исследования строения полимолекулярных граничных слоев

Большую роль в исследовании полимолекулярных слоев сыграли исследования Г. И. Фукса [14]. Он установил, что при давлениях не выше 5-6 МПа и гладких поверхностях осуществляется смазывание полимолекулярным граничным слоем (толщиной 0,3-0,04 мкм), что обеспечивает коэффициенты трения лишь немногим меньше, чем при жидкостной смазке (0,01-0,1 и менее). Сопротивление сдвигу граничных слоев растворов жирных кислот линейно снижается по мере увеличения длины углеводородных радикалов жирных кислот [14]. Г. И. Фуксом также был разработан метод, расширяющий область существования полимолекулярного граничного слоя. Осуществлялось разделение зоны сдвига в граничном слое и зоны формирования фактической площади контакта путем организации на поверхности трения подслоя мягкого материала (металла или полимера), на котором адсорбируется специально подобранное ПАВ.

Этот мягкий подслой, деформируясь, обеспечивает снижение давления на фактических пятнах контакта до значений, обеспечивающих существование полимолекулярной смазки на возможно большей доле поверхности контакта, а ПАВ способствует упрочнению граничного слоя и минимизации доли металлического контакта, в то время как основной смазочный материал обеспечивает сопротивление граничного слоя утонению. Принципиальную важность представляет выдвинутое Г. И. Фуксом положение, что образование «толстых» граничных слоев объясняется прилипанием к поверхности металлов мицелл ПАВ (с возможным их развертыванием) или мицеллообразованием в адсорбционном слое. Подобное представление о граничном слое выдвигал в свое время Блюм (1961). Молекулы ПАВ образуют шарообразные мицеллы, окруженные упругой сольватной оболочкой.

Эти мицеллы разделяют поверхности трения, образуя нечто вроде шарикового подшипника, облегчая взаимное перемещение контактирующих тел. Для обеспечения образования таких мицелл, по Блюму, оптимальны циклические углеводороды типа циклогексана, что объясняет хорошие смазочные свойства нафтеновых масел. Парафиновые углеводороды таких мицелл не образуют и поэтому их смазочная способность невысока. Процессы, способствующие агрегатированию, например, электрические воздействия, улучшают смазочные свойства масел. Определенный интерес представляют также исследования структуры и электрических свойств граничных слоев, образованных на термообработанной стали поверхностно-активными веществами, проведенные М. М. Снитковским и др. (1971).

Эти слои имеют доменную структуру, т.е. они состоят из отдельных объемов, внутри которых дипольные моменты упорядочены. Для олеиновой кислоты в граничном слое домен содержит около 1400 молекул. При этом домены граничного слоя на достаточно большом расстоянии от подложки когерентны доменам ферромагнетика. Возникновение таких слоев происходит под действием электромагнитных, а не дисперсионных сил.

Установлена также односторонняя проводимость граничного слоя. Имеет место

ИИ 110000.2017.406.00 ППЗ

Лист

26

корреляция противоположных свойств смазочных материалов со степенью структурированности и толщины их граничных пленок.

Г. Н. Учваткин в 1969 г. показал, что для пяти исследуемых металлов на зависимостях коэффициента трения от параметра R_a шероховатости поверхности имеется минимум в районе 0,1-0,2 мкм. Ранее (в 1950 г.) наличие минимума на зависимости коэффициента трения от величины параметра R_{sk} шероховатости показал поданным эксперимента на маятниковой машине трения при граничной смазке стальных образцов слоями касторового масла различной толщины С. А. Сухов (минимум в районе 0,25 мкм). Для слоев касторового масла толщиной более 2000 нм минимум уже не проявляется. Позднее было также установлено, что коэффициент трения в режиме граничной смазки зависит от направления штрихов обработки: он меньше в том случае, когда направление перемещения индентора перпендикулярно направлению штрихов обработки (Пиггот, 1957; Миякава, 1966).

1.3.8 Влияние материалов и шероховатости поверхностей трущихся тел

В рассматриваемый период были проведены тщательные исследования влияния материалов трущихся тел на переходные температуры при граничной смазке Р. М. Матвеевским (15] и его учениками. На машине трения с медленным относительным перемещением трущихся образцов для минимизации фрикционного повышения температуры и объемным нагревом узла трения от внешнего источника тепла ими было установлено влияние легирования меди и алюминия различными элементами на температурную стойкость ПАВ при трении, которое было объяснено свойствами окисных слоев, образуемых на поверхностях трения различных сплавов в результате реакции с кислородом воздуха. Сплавы, легко окисляющиеся, образуют непрочные пористые слои. Через эти поры молекулы масла реагируют с поверхностью сплава. На чистом алюминии, наоборот, образуется плотная, химически неактивная пленка, на которой плохо адсорбируются молекулы ПАВ. Легирование же алюминия различными элементами уменьшает прочность окисных слоев и увеличивает их активность как адсорбентов. Если окисную пленку предварительно удалить, то температурная стойкость граничных смазочных слоев определяется уже химической активностью металла, его способностью к схватыванию и природой масла.

При исследовании влияния легирования сталей на температурную стойкость ПАВ при трении установлено, что карбидообразующие элементы (Сг и W) повышали величины $T_{кр}$, никель — понижал (1972). Влияние химического состава сталей на переходные температуры при граничной смазке исследовались также Камероном и др. (1970-1972). Р. М. Матвеевский и др. (1968-1972), Шарма и Камерон (1972) и Хирст и Стаффорд (1972) исследовали также влияние нагрузки на узел трения на значения $T_{кр}$ при трении относительно мягких сталей. По мере увеличения нагрузки значения $T_{кр}$ уменьшаются. Р. М. Матвеевский и его ученики показали, что существует определенный интервал контактных напряжений, в котором при данной твердости контактирующих тел $T_{кр}$ практически не зависит от нагрузки. Значения $T_{кр}$ также снижаются с увеличением параметра шероховатости поверхности, хотя согласно Хирсту и Стаффорду, при трении по полированной поверхности ($R_a = 0,012$ мкм) критическая температура столь же невысока, как и при трении очень грубых поверхностей. Критические температуры ряда жирных кислот, растворенных в нормальном углеводороде, возрастают по мере того, как длина цепи углеводородного радикала приближается к длине цепи растворителя.

									Лист
									27
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата					

151000.2017.406.00 ПЗ

1.3.9 Кинетическое описание процесса граничной смазки и концепция «дефекта смазочного слоя»

В конце 50-х гг. XX в. прошлого века появились попытки кинетических описаний процесса трения при граничной смазке и создания на их основе уравнений для прогнозирования трибологических характеристик этого процесса. Одной из первых таких работ, не вполне корректной, но оказавшей большое влияние на все последующие попытки подобных описаний, была теория Кингсбюри [16]. Он предложил теоретическое описание процесса образования и разрушения адсорбционного слоя ПАВ, а прочность этого слоя, как и Фривинг, связал с теплотой адсорбции ПАВ на поверхности трения. Доля α металлического контакта («дефект смазочной пленки» в терминах Кингсбюри) рассматривалась как вероятность металлического контакта и определялась соотношением между временем прохождения единичной неровностью контртела расстояния между двумя молекулами ПАВ, адсорбированными на исследуемой пластине, и временем пребывания молекулы ПАВ в адсорбированном состоянии, определяемым по формуле Я. И.Френкеля:

$$\alpha = 1 - \exp \left\{ -\frac{Z}{vt_0} \exp \left\{ -\frac{E}{RT} \right\} \right\}, \quad (5)$$

где Z - расстояние между адсорбированными молекулами, принимаемое в первом приближении равным диаметру молекулы;

v - скорость относительного перемещения единичной неровности;

t_0 - величина, обратная периоду колебания молекулы ПАВ в адсорбированном состоянии;

E — теплота адсорбции по Кингсбюри;

R — газовая постоянная;

T — абсолютная температура.

Подстановка значения α из уравнения (3) в уравнение (5) позволила рассчитать коэффициент трения при граничной смазке в широком диапазоне изменения действующих факторов, не выходя,

разумеется, за пределы режима граничной смазки. Используются величины либо табличные (Z , E , t_0 , R), либо заданные (v , T), либо полученные из независимого эксперимента (f_m , f_{cm}). Далее Кингсбюри постулировал, что при $da/dT = \max$ (т.е. при α приблизительно равной 0,5) достигается некоторая температура T_c , которую он назвал характеристической и отождествлял с переходной. Анализ процесса изнашивания при граничной

смазке позволил модернизировать закон адгезионного изнашивания Ар- чарда с учетом представления о том, что изнашивание осуществляется только по тому участку поверхности контакта, на котором граничный слой отсутствует (или разрушен). Наиболее разработана такая модель процесса в исследованиях Роу [17]. Интенсивность объемного изнашивания при граничной смазке, согласно Роу, равна:

									Лист
									28
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата					

$$\frac{V}{L} = \alpha \cdot k_{\text{и}} \frac{\gamma \cdot P}{\rho_T}, \quad (6)$$

где $k_{\text{и}}$ - коэффициент износа для несмазанной поверхности трущегося металла;
 P - нагрузка на узел трения;

ρ_T - давление текучести металла при статической нагрузке;
 L - путь трения;

сомножитель $\gamma = (1 + 3f)^{1/2}$ характеризует изменение величины ρ_T под действием тангенциальных напряжений;

α - «дефект смазочного слоя» по Кингсбюри.

Иначе говоря, вероятность непосредственного контакта металл — металл трущихся тел, определяется из уравнения (5). В дальнейшем (1970) Роу разработал свою модель применительно к условиям смазывания двухкомпонентной средой (например, смесью двух масел или маслом с присадкой). Хотя модель Роу мало пригодна для практических расчетов и ее ориентация преимущественно на условия смазывания мономолекулярным слоем смазочного материала едва ли корректна, она имела большое методическое значение и оказалась предшественницей большого количества подобных моделей, в частности, модели Квинна коррозионно-механического (окислительного) изнашивания (1971) и ряда более поздних моделей.

В 1970-е гг. Камерон со своими учениками, анализируя процесс разрушения граничных слоев, образованных адсорбированными молекулами Длинноцепных ПАВ, предположил, что этот процесс может быть описан энгмюровской изотермой адсорбции. Допуская вслед за Фривингом, что Переходная (критическая) температура достигается при некоторой определенной доле контакта через смазочный слой β_{kp} , и приняв, что при реализации $T_{kp} \beta_{kp} = 1/2$, Камерон и его соавторы получили уравнение [18-20]:

$$\Delta H^\circ - T_{kp} \Delta S^\circ = RT_{kp} \ln C, \quad (7)$$

где ΔS° - изменение энтропии системы при адсорбции;

ΔH° - суммарная энтальпия адсорбции;

C — концентрация ПАВ в смазочной среде.

Приняв для жирных кислот $\Delta H^\circ = 54$ кДж/моль, Камерон и его соавторы рассчитали величины ΔS° для некоторых жирных кислот. Абсолютная величина ΔS° уменьшается с увеличением длины цепи от $\Delta S^\circ = 173,2$ Дж/моль*К для каприновой до $\Delta S^\circ = -138$ Дж/моль*К для стеариновой. В работах [17, 18] проведено детальное исследование влияния на значения ΔH° и ΔS° ряда факторов: скорости скольжения, нагрузки, шероховатости поверхности, поверхностной активности смазочного материала (рис. 11).

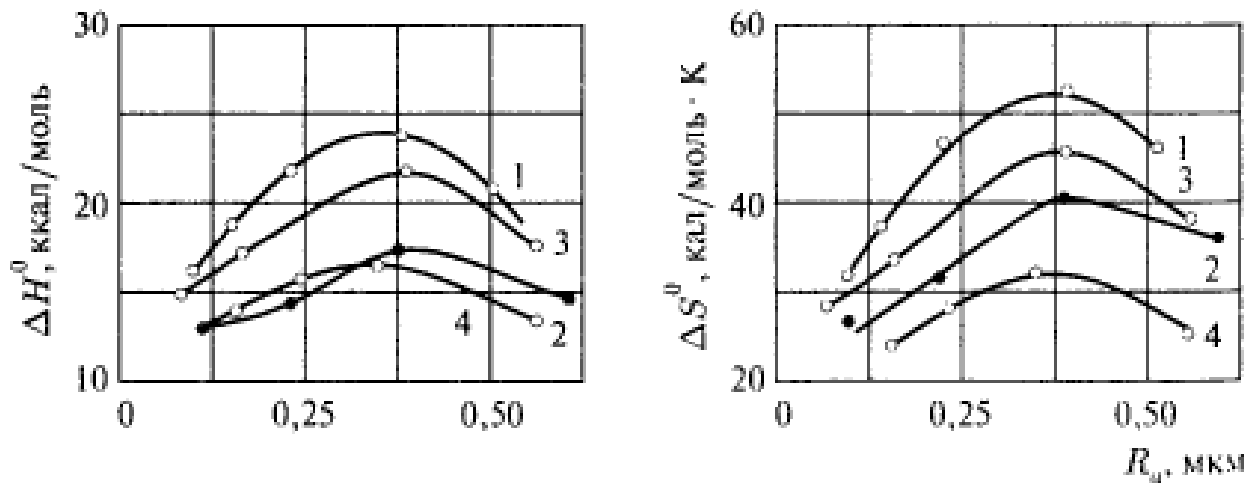


Рис. 11. Зависимость энтальпии АН (а) и изменения энтропии (б) от величины параметра R_a шероховатости на образцах из: 1 - сталь EN581, смазка раствором цетиламина в цетане; 2 - сталь 440С (смазка та же); 3 - сталь EN39В в растворе стеариновой кислоты в вазелиновом масле; 4 — сталь EN581 (смазка та же) (см. выше) получило энергетическое объяснение наличия максимума теплоты десорбции.

Кроме того, Камерон и Шарма дополнили уравнение (7), основанное на ленгмюровской модели адсорбции, членом, выражающим влияние нагрузки на величину $T\tau_r$ смазочного материала при трении:

$$\Delta E = \sigma dAN = T\Delta S - R \ln C, \quad (8)$$

где $\Delta E = \Delta H - \sigma \Delta V$;

$\Delta V = dA$;

σ - напряжение;

d - глубина деформированного слоя;

A - площадь контакта;

ΔV - деформированный объем;

ΔE - общая энергия активации десорбции.

Рассмотренные модели, несомненно, представляли значительный теоретический интерес и оказали влияние на дальнейшую разработку общей теории разрушения граничных слоев при реализации критической температуры.

1.3.10 Механизм смазочного действия химически активных присадок

В 50-70 гг. XX в. ужесточение условий эксплуатации тяжело нагруженных узлов трения повлекло за собой необходимость применения химически активных противозадирных и противоизносных присадок. Резко возросло количество исследований механизма действия этих присадок. Исследователи в эти годы уже составили себе достаточно ясное представление о механизме смазочного действия химически активных сред. Так, в 1952 г. Ларсен и Перри, анализируя смазочные свойства ряда присадок, содержащих фосфор, серу, фосфор и серу, хлор и т.д., показали, что эффективность их смазочного действия определяется образованием химически модифицированных слоев на поверхностях трения. При этом было обращено внимание на роль кислорода в смазочном действии, а также на возможность проявления эффекта полимеризации.

Уже достаточно четко представляется разница требований к противозадирным и противоизносным присадкам. Согласно Вильямсу (1953), EP присадка должна быстро образовывать защитный слой путем химического взаимодействия с поверхностью трения при рабочих температурах, причем рабочий слой должен иметь высокую температуру плавления, поскольку при ее превышении он уже не может выполнять свои функции. Кроме того, этот слой должен иметь низкое сопротивление сдвигу (быть пластичным). Противоизносные фосфорсодержащие присадки, например ТКФ, действуют как химический полировальный агент, образуя фосфид железа с низкой температурой плавления, причем этот слой может и не иметь хороших противозадирных свойств. Наконец, Г. В. Виноградов, М. М. Кусаков, П. И. Санин и др. (1957) показали, что фосфидные, сульфидные или хлоридные пленки, образуемые соответствующими присадками, могут обеспечивать минимальные взносы и повреждения трущихся тел при различных, характерных для каждой присадки, режимах трения. На основании этого авторы пришли к идее использовать в качестве присадок соединения, содержащие комбинации атомов серы и фосфора, фосфора и хлора, фосфора, серы и хлора.

Следует также отметить, что в рассматриваемый период исследователи достаточно отчетливо представляли, что образование модифицированных слоев при трении в среде масел с химически активными присадками является сложным многостадийным процессом (Дейви и Эдварде, 1957-58; Форбс, 1970 и др.). Как минимум, он включает стадию адсорбции молекул присадки на поверхность трения, их разложение под действием фрикционного разогрева и/или каталитического влияния свежееобнажаемого металла поверхности трения, и реакцию выделившихся при разложении химически активных компонентов этих присадок с образованием продуктов, осуществляющих защиту поверхностей трения от износа и заедания. Возможно осуществление защитного действия на промежуточных стадиях взаимодействия присадок с поверхностями трения (см. Форбс, [19]).

Мы не рассматриваем здесь многочисленные исследования механизма действия присадок различного состава и строения. Отметим только, что эффективность их противоизносного и противозадирного действия при

границной смазке определяется составом и структурой химически				Лист
				151000.2017.406.00 ПЗ
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата
				41

активных компонентов смазочных сред, природой базового масла, материалом трущихся тел, газовой средой и т.д., а состав образующихся на поверхностях трения в процессе трибохимических реакций модифицированных слоев зависит также от режима трибологического процесса. Этот материал подробно рассмотрен в многочисленных обзорах того времени (например, [20]). В ряде случаев отмечен эффект синергизма или антагонизма функционального действия совместно применяемых присадок. Маслу уже не отводится роль пассивного носителя присадок, а анализируется его влияние на эффективность присадок. В качестве причин рассматривается как возможность конкурентной адсорбции молекул различных присадок или присадок и компонентов смазочной среды, так и возможность межмолекулярного взаимодействия различных компонентов среды [21].

					<i>151000.2017.406.00 ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		42

1.3.11 Влияние окислительных процессов

В рассматриваемый период активно изучалось влияние различных газовых сред на смазочную способность масел (Г. В. Виноградов, 1958-69; Клаус и Бибер, 1964; Годфри, 1959; Р. М. Матвеевский, 1971; Т. Сакураи, 1973 и др.). Было установлено, что влияние газовых сред на противоизносные и противозадирные свойства смазочных материалов связано, прежде всего, с ускорением или торможением окислительных процессов в зоне трения. При тяжелых режимах граничной смазки в углеводородных средах развиваются сложные механохимические процессы, из которых процессы окисления, в которые вовлекаются как смазочная среда, так и металл, имеют наибольшее значение. Г. В. Виноградов, Ю. Я. Подольский [22] и др. показали, что окислительные процессы в зоне трения обеспечивают образование на рабочих поверхностях защитных оксидных слоев, которые снижают трение и износ трущихся тел и предотвращают задирание сопряжения. Эти процессы связаны с наличием молекулярного кислорода в зоне трения, окисляемостью смазочных материалов и трущихся тел в трибологическом процессе. Для каждого сочетания смазочного материала, материалов трущихся тел и условий работы трибосопряжения существует оптимальная концентрация кислорода, обеспечивающая минимальный износ. При мягких режимах трения повышение доступа кислорода в зону трения приводит к повышенному износу. Если в масле содержатся высокоактивные кислородсодержащие соединения (например, продукты окисления масла — органические пероксиды), то они заменяют молекулярный кислород и обеспечивают смазочное действие даже в вакууме. Кислород и модифицирующие поверхности трения химически активные агенты могут действовать как синергетически, так и антагонистически. Для обеспечения смазочного действия необходимо, чтобы время, требующееся на образование модифицированного слоя на участке фактического контакта трущихся тел, было меньше времени среднего пробега единичного микровыступа на поверхности тренд между двумя последовательными его контактами с выступами сопряженной поверхности. Нагрузка, скорость и температура в области высоких скоростей действуют на трибологические свойства смазанного узла трения специфично и при достижении заедания ни один из параметров не может быть сведен друг к другу.

					151000.2017.406.00 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		42

1.3.12 Влияние экзозлектронной эмиссии и роль пион-радикалов ароматических углеводородов

Однако представление о смазочном действии углеводородных сред, как определяемом процессом окисления трущихся металлов и углеводородов среды, противоречат некоторые экспериментальные данные (так, согласно Фаину и Кройну, стабильный к окислению бензол обеспечивает более высокие нагрузки зедания, чем менее стабильный гептан и т.д.). Эти результаты стимулировали дискуссию о роли многоядерных ароматических углеводородов в смазочном действии смесей различных углеводородов. Бирбауэр и Гольдатт (1971) предположили, что в механизме их смазочного действия играют основную роль два Фактора: захват эмитируемых с поверхностей трения электронов адсорбированными молекулами ароматических углеводородов с переходом в ароматические анион-радикалы, и реакционная способность молекул с гетероатомом, содержащихся в масле. В присутствии лифатических углеводородов анион-радикалы взаимодействуют с ними, образуя «поверхностные смолы» — олигомеры, обеспечивающие смазочному материалу противоизносное действие [23]. Идеи Гольдблатта нашли своё развитие при формулировании основных представлений о трибохимии углеводородов (см. ниже).

Отметим высказанное Г. В. Виноградовым и некоторыми другим и исследователями мнение, что механизм реализации переходных (критических) температур ПАВ, растворенных в неполярных растворителях, «не имеет ничего общего» с механизмом разрушения граничного смазочного слоя реальных нефтяных масел. Дискутируя с этой точкой зрения, Грю и Камерон (1972) растворили в различных нормальных углеводородах и в белом масле поверхностно-активный компонент, выделенный Грошеком и Пальмером из нефтяного масла, в концентрации 0,3-0,4% (т.е. столько же ПАВ, сколько, по данным Грошека и Пальмера, содержалось в нефтяном масле) и показали, что переходные температуры полученных композиций составляли 150° С - столько же, сколько для самого нефтяного масла. Это свидетельство в пользу существования единого механизма разрушения граничных слоев модельных композиций и реальных нефтяных масел было достаточно интересно, хотя едва ли можно считать его прямым доказательством корректности представлений Камерона и его учеников.

									Лист
									44
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	151000.2017.406.00 ПЗ				

1.3.13 Кинетические описания процесса граничной смазки химически активными средами

В рассматриваемый период был предложен ряд уравнений для оценки трибологических характеристик процесса граничной смазки в химически активных средах. Одни из этих уравнений основаны на моделях процесса, учитывающих только стадию химического модифицирования поверхности, т.е. основаны на представлении, что образующийся модифицированный слой немедленно изнашивается в процессе трения (Тао, 1968). Доринсон и Броман (1962) разработали двухстадийную модель процесса, в которой учитываются стадии химического модифицирования и изнашивания. Более адекватны трехстадийные модели, учитывающие как процессы адсорбции и химического модифицирования, так и процесс изнашивания поверхностных слоев, включая модифицированные слои. Наиболее разработанная модель такого типа описана в работе Сакураи и др. [24]. На основании этой модели из трибологических измерений, сопровождаемых исследованием образования и разрушения модифицированных слоев с помощью метода радиоактивных изотопов, удалось изучить кинетику процесса изнашивания и отдельно оценить влияние действующих факторов (контактного давления, скорости относительного перемещения трущихся тел, концентрации присадки) на константы скорости отдельных стадий этого процесса. Эта модель широко использовалась японскими трибологами и в дальнейшем.

					<i>151000.2017.406.00 ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		45

1.3.14 Трибохимия процесса граничной смазки

К этому времени было установлено, что процессы, происходящие при трении, описать в терминах обычных химических (термохимических) реакций затруднительно. Процессы взаимодействия трущихся тел со средой и друг с другом и превращения в поверхностных слоях при трении активируются не только фрикционным нагревом, обеспечивающим достижение суммарной температур в контакте, достаточной для реализации тех или иных химических реакций на поверхностях трения, но и имеющими место в трибологическом процессе каталитическим действием обнажаемого в процессе трения металла («трибокатализ»), механохимическим разрывом молекул смазочной среды электризацией трением, обеспечивающей создание соответствующего силового поля, деформационными процессами, приводящими к искажениям и частичному разрушению кристаллической решетки, к образованию дефектов в поверхностном слое, стимулирующих адсорбционные и химические процессы, экзоэлектронную эмиссию и эмиссию электронов высоких энергий с поверхностями трения и т.д. (Финк, 1930-1967; Чайкин, 1967; Тиссен и др., 1967; Гольдблатт, 1971). Метиленовая структура углеводородов в граничных слоях остается бездипольной лишь до наступления напряженного состояния трибологического контакта и связанной с ним механической деформации [4], т. е. имеет место не термоактивируемые химические, а трибохимические процессы. Именно трибохимическими превращениями активных компонентов смазочных материалов в продукты, не обладающие смазочной способностью. Г. В. Виноградов (1969) объясняет постепенную потерю смазочными материалами способности обеспечивать смазочное действие, т.е. результаты Бюхе, Дерягина и др. (см. выше).

										Лист
										46
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	151000.2017.406.00 ПЗ					

1.3.15 Избирательный перенос

Одним из наиболее интересных трибохимических процессов, изучаемых в рассматриваемый период, несомненно, следует считать открытый Д. И. Гаркуновым и И. В. Крагельским избирательный перенос, первоначально получивший название «атомарного переноса меди при трении» [25]. При обследовании технического состояния самолетов на рабочих поверхностях сопряжения сталь — бронза, смазываемого спиртоглинериновой смесью, было обнаружено самопроизвольное образование пленки чистой меди толщиной 1-2 мкм. Эта пленка, покрывающая поверхности как стали, так и бронзы, обеспечивала резкое снижение интенсивности изнашивания контактирующих деталей и на порядки уменьшала силу трения. Первое объяснение этому эффекту было дано уже в 1960 г. и заключалось в способности восстанавливать оксид меди до чистой меди, дисперсные частицы которой затем переносятся на поверхность стали. Образовавшийся таким образом тончайший слой чистой меди имел очень низкое сопротивление сдвигу и по мере изнашивания восстанавливался в результате той же трибохимической реакции, так что интенсивность изнашивания была ничтожно мала. Этот эффект в дальнейшем широко исследовался и в ряде случаев был реализован в практике смазывания.

					151000.2017.406.00 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		47

1.3.16 Трибополимеризация

В 1958 г. Херманс и Иган обнаружили на реечных контактах смолистые отложения, которые образовались путем химических превращений паров органических веществ, выделяемых изоляционными материалами. Они воспроизвели условия образования этих веществ на машине трения с осциллирующим движением в парах органических веществ (например, бензола) применительно к металлам платиновой группы. Образование этих отложений, названных ими «полимерами трения», снижало сопротивление относительно перемещению трущихся тел. Позднее Фаин и Кройц (1965) установили, что при трении в среде низкомолекулярных ненасыщенных и ароматических углеводородов (бензола, циклогексана и т.д.) наблюдалось образование в зоне фрикционного контакта «окисленного органического полимерного продукта», обеспечивающего эффективное смазывание, т. е. обнаружили катализ «полимера трения» на обнажающейся в трибологическом процессе поверхности металла. Бензол тормозит начавшееся заедание, а циклогексан предотвращает его. ИК-спектры образовавшегося твердого аморфного продукта свидетельствуют о раскрытии бензольных колец в процессе трибохимической реакции и превращении бензола в углеводород алифатической структуры, из которого в дальнейшем образуется полимер трения.

Чайкин предположил, что механизм образования полимеров трения определяется как каталитическим эффектом (объяснение, напрашивающееся, поскольку, согласно Хермансу и Игану, наиболее интенсивно полимеры трения образуются на металлах платиновой группы, проявляющих большую каталитическую активность), так и эмиссией экзоелектронов, которые захватываются соединениями, образующимися за счет реакций, протекающих под влиянием катализаторов, что инициирует дополнительные реакции на поверхностях трения (1967). Довольно быстро, однако, выяснилось, что направленное осуществление трибополимеризации из товарных смазочных материалов на трущихся поверхностях достаточно затруднительно. Поскольку нефтяные смазочные масла являются сложными смесями углеводородов, нет гарантии, что любое сочетание их компонентов — даже в пределах одной стандартной композиции — обеспечит реализацию этого процесса в требуемых трибологических условиях.

Поэтому отечественные исследователи Ю.С.Заславский в 1972 г. [26] и Р. Н. Заславский в 1973 г. пришли к идее использования в качестве присадок соединений, легко образующих «полимеры трения». Им удалось не только систематически изучить влияние строения непредельных углеводородов (мономеров и олигомеров) на природу и смазочные свойства образующихся пленок, т. е. на процесс образования непрерывно регенерирующейся по мере изнашивания защитной полимерной пленки, и найти удачные модельные органические соединения, которые образовывали полимеры трения в трибологическом контакте, но также разработать промышленные присадки на их основе, которые при корректном применении обеспечивали эффективное снижение трения и изнашивания элементов

трибосцепления.	Отметим также обнаруженный М. В. Райко и В. П. [Лист
документ (1972) при [Лист	151000.2017.406.00 ПЗ
Изм. Лист	№ докум. Подпись Дата
	качении с проскальзыванием эффект образования [Лист

на поверхностях трения «твердообразных органических пленок». Эти самоорганизующиеся органические пленки (СОП) обладают достаточной адгезией к поверхностям трения, препятствуют металлическому контакту трущихся тел и обеспечивают тем самым хорошие противозносные свойства до температур, превышающих 200° С.

1.4. Последняя четверть XX и начало XXI века

1.4.1 Основные направления исследований

В эти годы заметно возрос интерес к рассматриваемой проблеме [27, 28]. Такие авторитетные эксперты, как Даусон и Тейлор приходят к выводу, что изучение трения при граничной смазке становится одним из приоритетных направлений в трибологии (1985). Важной причиной обостренного внимания исследователей к проблемам граничной смазки является, в частности, ужесточение — как по нагрузкам, так и по температурам — условий работы смазанных узлов трения, стремление к их миниатюризации, бурное развитие нанотрибологии, стимулированное требованиями новой техники, — прежде всего компьютерной, и т.д. [27]. Широкое применение новой экспериментальной техники и современных инструментальных методов исследования в эти годы позволило получить более ясное представление как о продуктах, образующихся на поверхностях трения в процессе трибохимических реакций, имеющих место при граничной смазке, так и о самом изучаемом процессе. Стало возможным проводить исследование непосредственно в процессе трения (например, с использованием атомно-силового микроскопа, фрикционного силового микроскопа и установки для измерения поверхностных сил SFA). В эти же годы предложен ряд новых моделей (в том числе — кинетических) процесса трения в режиме граничной смазки. Разумеется, совершенствовались также методы исследования поверхностных слоев после окончания трибологического эксперимента (сканирующий туннельный микроскоп, оже-электронная спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, рентгеновский микроанализ, Фурье-ИК-спектроскопия и т.д.).

										Лист
										50
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	151000.2017.406.00 ПЗ					

1.4.2 Экспериментальные исследования процесса граничных слоев в процессе трения

В этот период значительный интерес представляют исследования Израелашвили (1982), который установил, что в контакте молекулярно гладких поверхностей слюды простые молекулярные органические жидкости образуют эффективные слоистые структуры толщиной несколько молекулярных слоев от поверхностей. Несколько позднее он при изучении сдвигового сопротивления простых углеводов показал, что при зазоре между поверхностями слюды менее трех молекулярных слоев вязкость жидкости скачкообразно начинает превышать объемную. Однако, по мере того, как темп сдвига увеличивается, эта вязкость вновь резко падает. Сопротивление сдвигу скачкообразно увеличивается при изменении толщины слоя от трех молекулярных слоев к двум и от двух слоев к одному. В то же время Жорж (1993), также используя установку "force balance" (surface-force apparatus), но применительно к контакту сфера — плоскость (обе детали изготавливают из кобальтсодержащего стекла), установил, что простые углеводородные среды формируют на поверхностях образцов «иммобильные слои» толщиной порядка 1 нм, имеющие аномальную вязкость, но наблюдаемого Израелашвили слоистого строения этих пленок не обнаружил. При скольжении толщина этих слоев незначительно возрастала, но сила трения при этом заметно снижалась. Это было приписано устранению перекрытия силовых полей, имеющему место в статике, и наличию слабого взаимодействия концевых метильных групп молекул стеариновой кислоты, адсорбированных на поверхностях трения.

При изучении динамических свойств тонких смазочных слоев путем постановки экспериментов и компьютерного моделирования было установлено, что в трибологическом процессе в среде поверхностно-активных веществ на поверхностях трения могут образовываться различные типы упорядоченных состояний в зависимости от температуры, нагрузки и скорости скольжения. В процессе относительного перемещения трущихся тел могут реализоваться динамические фазовые переходы между этими состояниями. По всей вероятности, именно при исследовании граничных слоев непосредственно в трибологическом контакте следует ожидать ответа на волнующий трибологов уже много лет вопрос - каково реальное строение граничных слоев и насколько правильно об этом строении судили ранее по данным многочисленных исследований вне трибологического контакта. Отметим также весьма интересные результаты исследования процесса граничной смазки на наноуровне с помощью такого тонкого инструмента, как атомный силовой (АСМ) и фрикционный силовой (ФСМ) микроскоп [27, 28]. Результаты этих исследований, в основном, подтвердили многие зависимости, установленные ранее при исследованиях на макро- и микроуровне (с учетом того, что трение меньше, чем на макроуровне - вследствие практического отсутствия деформационной составляющей). Однако Жорж вполне обоснованно предостерегает от механического переноса результатов, полученных на макроуровне, на наноуровень и обратно.

					Ряд исследований, имеющих принципиальный характер, был проведен отлучно от рассмотренных выше, с использованием традиционных. порой даже	Лист 52
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

стандартных методов и средств. Так, Д. В. Рябов (1987), оценив температурную стойкость при трении ряда мыло-масляных смесей (концентрации от 0 до 30% стеарата или 12-оксистеарата лития в нафтено- парафиновом масле С-220 или в веретенном АУ) на четырехшариковой машине с медленным вращением (метод Р. М. Матвеевского), показал, что зависимости между концентрациями мыла в масле (по логарифмической шкале) и обратными критическими температурами этих композиций при трении представляют собой две линейные ветви с разрывом при критической концентрации структурообразования (ККС). При такой концентрации мыла система из состояния несвязанного золь переходит в структурированный гель, а на термограмме ДТА отмечается появление новой мезофазы (для системы «LiSt — масло С-220» ККС имеет место при концентрации 0,5 % масс, а для системы «LiOSt — веретенное масло» ККС реализуется в интервале концентраций 0,5-1 % масс), и скачкообразно снижаются критические температуры. При дальнейшем увеличении концентрации мыла в масле критические температуры вновь начинают возрастать. Эти результаты позволяют по-новому подойти к вопросу о связи поверхностных и объемных характеристик смазочных сред (рис. 12).

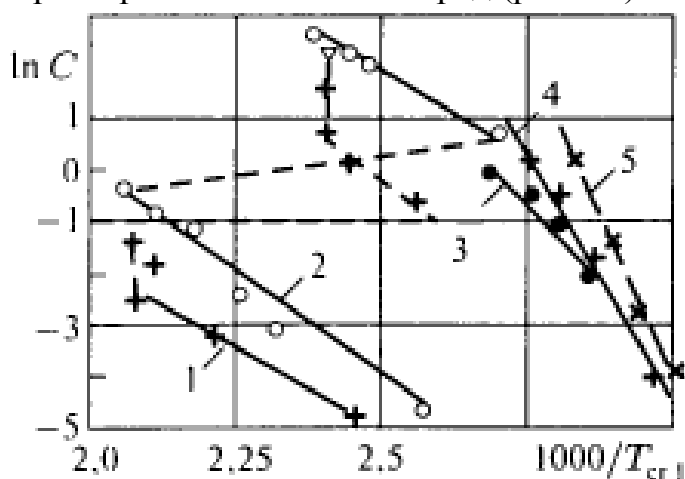


рис. 12. Соотношение между концентрацией ПАВ и обратной критической температурой при трении для: 1 - раствор стеарата лития в вазелиновом масле; 2 - растворы LiOSt в веретенном масле АУ; 3 - раствор дибензилдисульфида в вазелиновом масле; 4 - промышленная присадка «Сульфол» в вазелиновом масле

Широкое применение новых инструментальных методов исследования в рассматриваемый период позволило подтвердить и/или уточнить ряд положений, выдвинутых в предыдущий период, и прежде всего, положение, что состав граничных слоев изменяется в направлении наиболее адекватного обеспечения поверхностной прочности трущихся тел. Так, изучение с помощью масс-спектрологии вторичных ионов состава модифицированного слоя, образованного меченым диалкилдитиофосфатом Цинка на поверхности стальной детали, истертой в среде раствора диалкилдитиофосфата цинка, позволило установить, что этот слой (имеющий толщину — в зависимости от режима трения — от 100 до 1000 нм) сам по себе может быть многослойным, причем непосредственно на поверхности образуется слой, состоящий из смеси сульфидов и оксидов железа, а под ним располагается слой полифосфатного стекла с примесью

оксидов и сульфидов цинка, а наружный слой представляет собой адсорбированные органические радикалы.

При увеличении нагрузки изменяется не только состав модифицированных слоев, но и механизм изнашивания: при невысоких нагрузках — переход от пропахивания к деформации поверхностей, при более высоких — от пропахивания к отслаиванию (Халлоуис, 1990). По-видимому, при работе в умеренных условиях AW режима противоизносные свойства сопряжению обеспечивают адсорбированные слои ЦДФ, при более тяжелых AW режимах происходит первичное разложение присадки с образованием первичных химически модифицированных слоев. При переходе к EP режиму в результате более глубокого разложения присадок и прохождения вторичных реакций на поверхностях трения присадки образуют модифицированные слои с повышенным содержанием серы, но обедненные фосфором. Возможна полимеризация молекул ЦДФ с образованием ими толстых пленок на трущихся поверхностях [29]. Дитиофосфат молибдена образует на поверхности трения толстую пленку, состоящую из фосфата железа и сульфида молибдена, причем на поверхность ответной детали переносится только пленка сульфида молибдена. Методом Раман-спектроскопии установлено наличие MoS_2 , имеющего декагональную структуру, на следе трения. Анализ продуктов износа с помощью туннельного микроскопа и метода дифракции электронов низкой энергии показал, что в их состав входят молибден и стекловидный фосфат железа. Это позволило предположить, что противоизносное действие дитиофосфата молибдена обеспечивает стеклообразный фосфат железа, а антифрикционное — дисульфид молибдена (Мартин, 1995). При трении сталей в среде масла с присадкой дитиокарбамата молибдена на поверхностях трения также высаживаются сера и молибден, которые в процессе вторичных химических реакций непосредственно на этих поверхностях образуют дисульфид молибдена, обеспечивающий высокие антифрикционные свойства смазанному трибосопряжению [30].

Отметим также большие возможности метода сканирующей микро-ИК-спектроскопии, использованного Грондковски и др. (2000), который исследовал продукты деструкции н-гекса-декана в условиях статического (нагрева при $180^\circ C$) и трибохимического (при трении стальных образцов в режиме граничной смазки) окисления. В первом случае продукты окисления представляли собой алифатические углеводороды C_8 — C_{12} и кислородсодержащие соединения, включая карбоновые кислоты; во втором — комплексные кислородсодержащие соединения, а также органические кислоты, кетоны, эфиры. В ходе трения в присутствии оксида меди образуются также непредельные углеводороды. Лудема методом эллипсометрии установил, что при трении стальных образцов в чистом минеральном масле на поверхности трения постепенно образуется двухслойная пленка, первый (от поверхности металла) слой представляет собой смесь оксида железа Fe_3O_4 , небольшого количества карбидов железа и металлического железа, а внешний слой состоит из органических соединений железа на основе эфиров и кислот, так что в процессе трибохимических превращений имеет место образование металлоорганических соединений, причем граничный слой ведет себя скорее как твердое тело, чем как вязкая жидкость [31].

										Лист
										54
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата						

Было установлено, что различные химически активные среды оказывают различное влияние на уровень шероховатости изнашиваемых поверхностей: так, «модификаторы трения» (например, дитиофосфаты молибдена) выглаживают эти поверхности, а известная противоизносная присадка дитиофосфат цинка — скорее огрубляет их; противозалирная присадка дибензилдисульфид (ДБДС) также огрубляет, а противоизносная дифенилпиросульфид (ДФДС) — выглаживает. При испытании в атмосфере воздуха поверхности трения в обоих случаях были более гладкими, чем при испытании в атмосфере аргона. При этом молекулы смазочного материала проявляют большую склонность к адсорбции на сульфидах железа, чем на оксидах железа, так что модифицированные слои (в данном случае — сульфиды железа), образовавшиеся при тяжелых режимах граничной смазки, оказывают смазочное действие не только за счет своей меньшей прочности на сдвиг по сравнению с основным металлом, но и своей способности образовывать более прочные слои адсорбционного происхождения. По сравнению с первоначальной поверхностью, покрытой слоем оксидов. Наконец отметим, что согласно «унифицированной» теории граничной смазки Камерона (1985), в интервале температур $\nu > T > T_{кр}$ смазочное действие осуществляется за счет образования «толстых» полимерных пленок и лишь после их разрушения начинается химическое взаимодействие активных компонентов среды с поверхностями трения с образованием химически модифицированных слоев.

развивалось школой Б. И. Костецкого (Л. И. Бершадский, А. К. Караулов, В. С. Романов и др.) в последующие десятилетия.

Значительное количество исследований этого периода было посвящено механизму трибохимических процессов. Принципиальное значение приобретает вопрос о механизме этих реакций, о способе передачи генерируемой трением механической энергии к реактору, в качестве которого выступает трибологический контакт, где протекают эти реакции. Современные исследователи связывают активацию контактной зоны при трении, стимулирующую протекание трибохимических реакций, в основном, с процессами переноса электронов и с образованием в процессе трения анионов органических соединений. Согласно предложенной Кайласом концепции анион-радикального механизма действия масел и их компонентов (концепция NIRAM), реакции смазочных сред с поверхностями трения в трибологическом процессе в наибольшей степени определяются двумя процессами передачи энергии трения в зону реакции: фрикционным подъемом температуры в трибологическом контакте и воздействием самопроизвольно эмитируемых поверхностями твердых тел при трении (а также тел при деформировании, механической обработке и даже при десорбции адсорбированных молекул среды) электронов низкой энергии (экзоэлектронов), ионизирующих молекулы смазочного материала, находящиеся в непосредственной близости к источнику экзоэлектронов с образованием анионов и анион-радикалов, вступающих во взаимодействие с участками поверхности металла, приобретшими положительный заряд вследствие эмиссии этих экзоэлектронов.

Опираясь на выдвинутую им анионно-радикальную концепцию, Ч. Кайлас обосновал механизм смазочного действия углеводородов, базирующийся на взаимодействии молекул этих соединений (спиртов и эфиров, а также химически-активных присадок) с экзоэлектронами, эмитируемыми контактирующими поверхностями трущихся тел. который, в частности, вполне удовлетворительно объясняет разницу трибологического действия дибензил- и дифенилдисульфида, связывая более высокие противозадирные свойства пердью из присадок с особенностями строения радикала ДБДС и его превращениями в процессе трибохимической реакции, ведущими к образованию ацетилена, который полимеризуется в зоне трения.

Кайлас на основании обобщенной концепции NIRAM-HSAB8' обосновал также механизм трибохимического взаимодействия воды с некоторыми керамиками и т.д.

										Лист
										57
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата						

151000.2017.406.00 ПЗ

1.4.4 Избирательный перенос

Из трибохимических процессов у отечественных исследователей за рассматриваемый период наибольший интерес (судя по числу публикаций) вызвал избирательный перенос. Так, при изучении структурных изменений в тончайших поверхностных слоях металлов, работающих в условиях избирательного переноса, установлено, что на глубине порядка микрометра и менее имеет место интенсивный диффузионный поток атомов (при этом коэффициенты диффузии достигают значений термически активируемой диффузии при температуре, близкой к плавлению сплава), сопровождающийся обеднением поверхностного слоя антифрикционного сплава легирующими элементами, вследствие их избирательного растворения в поверхностно-активной среде, и образованием пленки чистой меди на границе раздела трущихся тел, причем имеет место четкая межфазная граница между материалом сплава в объеме и сервовитной пленкой, материал которой находится в состоянии, подобном расплаву, обладая аномальной пластичностью. При изучении физико-химических процессов, развивающиеся при избирательном переносе, установлено периодическое образование пленок в процессе ассоциации молекул комплексных соединений, образующихся в результате взаимодействия лиганд смазочного материала с атомами металла, выходящими на поверхность вместе с дислокациями. Эти пленки, скользя по поверхности и одна по другой, обеспечивают смазочное действие при избирательном переносе^{9'}. В то же время было установлено, что ИП может быть реализован для относительно ограниченного ассортимента сочетаний пар трения и смазочных сред и в достаточно узком интервале изменения внешних условий. Так, особенностями медных сплавов, ограничивающими возможность реализации ИП, являются структурная нестабильность твердого раствора и его гетерогенность, так что изменением состава антифрикционного сплава, обеспечивающим исключение деформационного распада его структурных составляющих в процессе диффузии при трении, как и регулированием состава смазочной композиции, область реализации ИП можно несколько расширить (Л. И. Куксенова и др., 1990). Введение в масло, смазывающее пару трения «сталь — сталь», некоторых комплексных соединений меди, подобных тем, которые образуются в процессе трибохимических превращений при ИП, позволяет осуществлять некоторое время процесс, аналогичный ИП (Г. Г. Чигаренко и др., 1994). Изучая начальный период избирательного переноса, А. С. Кужаров установил, что на первом этапе трения стали по медному сплаву (например, бронзе) в глицерине (или в другой среде, обеспечивающей реализацию ИП) коэффициент трения относительно велик, что обеспечивает необходимую трибоактивацию исследуемого процесса. Далее начинается интенсивное избирательное анодное растворение легирующих медный сплав элементов (олова, алюминия и т.д.). На поверхности трения уже в начальный момент ИП образуются защитные диэлектрические пленки. Перенос медного сплава на сталь и образование сервовитной пленки происходит значительно медленнее в виде отдельных блоков нанометрических размеров. Происходящее при трении изменение стационарного электродного потенциала

поверхностей трения свидетельствует о непрерывном изменении состава	Лист			
свойств образовавшихся пленок. Оно имеет вид отдельных блоков, причем при	58			
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

образовании сервовитной пленки и переходе в режим «безызносности» стационарный электродный потенциал поверхности скачкообразно увеличивается от значений, характерных для стали, к значениям, характерным для чистой меди (Л. С. Кужаров, 1998).

Как известно, избирательный перенос обеспечивает в идеале эффект безызносности, что связывают с формированием при трении диссипативных структур, минимизирующих энергетические потери при трении, и преобразование внешней энергии трения во внутреннюю, не вызывая процессов, приводящих к разрушению поверхностей трения. А. А. Поляков описал трибологический процесс в этом режиме с позиций самоорганизации (1993). В то же время было также показано, что образование подобных структур возможно не только при избирательном переносе (О. Ф. Кириенко. 1992). Было также установлено, что значительная каталитическая активность сервовитной пленки вызывает образование на ней полимерных пленок из свободных радикалов органических веществ, которые возникают в процессе деструкции смазочного материала, высокая теплопроводность способствует снижению температуры поверхности путем отвода теплоты в глубинные слои материала, а легкая деформируемость обеспечивает снижение фактического давления в контакте.

1.4.5 Трибополимеризация

В рассматриваемый период продолжается развитие исследований процесса трибополимеризации, включая изучение его механизма и практическое его использование для обеспечения улучшения смазочного действия масел. Изучалась способность смазочных композиций образовывать подобные пленки в зависимости от строения, структуры и состава химических соединений (мономеров и олигомеров), которые используются в качестве трибополимеробразующих присадок. Так, в случае ацетиленовых и олефиновых соединений, которые обеспечивали повышение противоизносных свойств базового масла, введение в молекулу соединения групп: —ОН, —СООН, —СНО, —СООР и некоторых других приводит к значительному повышению противоизносных свойств этих соединений. Были отмечены несколько более высокие значения противоизносных свойств для полимеров ацетиленового ряда (полиенов). Это, по-видимому, объясняется повышенным значением адгезии к металлической подложке образовавшихся в этом случае трибополимеров, вследствие образования донорно-акцепторных комплексов полиенов с металлами. Химические соединения, образующие в зоне трения металл-полимерные комплексы, обеспечивают более эффективное противоизносное действие, чем не образующие их. Для получения полимерных пленок с высокими противоизносными и противозадирными свойствами, наряду с наличием в соединении активных полимеризующихся, а также функциональных групп, мономер или олигомер должен иметь определенную конфигурацию или конформацию, которая обеспечивает легкую хемосорбцию соединения на поверхности металла.

Последние десятилетия отечественные исследователи, в основном, сосредоточили внимание на изучении механизма приработочного действия трибополимеробразующих (ТПО) присадок к маслам. При введении в инертную смазочную среду (тетрадекан) ТПО химических соединений наблюдается резкое повышение момента трения, что связано с вытеснением с поверхности контакта молекул тетрадекана более полярными молекулами ТПО, обладающими крайне низкой смазочной способностью. Это приводит к усилению адгезионного взаимодействия между поверхностями, что обеспечивает изнашивание их по вершинам неровностей, значительную активацию этих участков контакта; к повышению температуры, активизации экзоэлектронной эмиссии и каталитического влияния свежеобнажающейся поверхности металла, что, в свою очередь, обеспечивает трибополимеризацию молекул ТПО соединений. Образуются высокомолекулярные соединения, покрывающие фактическую площадь контакта трущихся тел, так что износ металла в дальнейшем заменяется износом образовавшейся и постоянно восстанавливаемой по мере изнашивания полимерной пленки. Таким образом, приработка осуществляется без значительного съема металла.

Активно изучали в это время эффект трибополимеризации также зарубежные исследователи. Их работы во многом связаны с поиском соединений,

годных для практического использования (задача, успешно решенная, как	Указано	выше, отечественными специалистами	следует отметить	630
Изм.	Текст	Издательство	Подпись	Дата

исследования механизма процесса трибополимеризации, проведенные Фьюри и Кайласом. Широкое использование современных аналитических приборов позволило с привлечением компьютерных программ рассчитывать строение молекулы трибополимера, образующегося из исследуемых мономеров в трибологическом процессе, исходя из определения минимальной энергии, затрачиваемой на химические преобразования структуры исходного мономера в трибополимерную структуру при известном наборе атомов, входящих в состав молекулы. Представлены возможные модели процесса трибополимеризации. Так, для соединений, содержащих COOH и OH группы, исходя из того, что определяющими в реализации этого процесса являются термический и каталитический эффекты (1990), продуктом трибополимеризации являются полиэферы, а реакции с поверхностью металла не наблюдается. Другая модель предполагает учет влияния также экзотермической эмиссии (ЭЭЭ). В этом случае, кроме полиэфиров должны образоваться продукты, содержащие атомы металлов, так что имеет место реакция с поверхностью металла. При трибополимеризации виниловых мономеров инициирование этого процесса осуществляется за счет ЭЭЭ и температуры. Здесь также предполагается реакция с поверхностью металла, а на поверхности реакции проходят не по схеме катионной полимеризации. Выдвигается идея использования трибополимеробразующих сред для смазывания деталей из химически инертных керамик. В этот же период Окабе и др. (1990) также исследовали эффект трибополимеризации, используя в качестве присадок мономеры 2-гидроксикарбоновых кислот с различными прямоцепочными алкильными группами и другие соединения, причем при малых концентрациях лучшие антифрикционные свойства обеспечивали мономеры с большой длиной алкильной цепи, а при высоких концентрациях длина цепи не оказывала влияния на трибологический эффект. Установлена также эффективность некоторых трибополимеробразующих присадок к синтетическим маслам и к воде. По мнению Накаямы, в основе трибополимеризации ароматических соединений с метильными группами лежат радикальная, анион-радикальная и пероксидная полимеризация. Его данные подтверждают, что полимеры трения не являются продуктами окислительных процессов.

1.4.6 Дегградация смазочных материалов при трении

Исследования дегградации смазочных материалов при трении интенсивно продолжались в рассматриваемый период. Так, на узле трения, установленном непосредственно в камере растрового электронного микроскопа, было показано, что повреждение граничного слоя происходит вследствие «выглаживания» стальных образцов при граничной смазке инертным маслом, т. е. граничный слой теряет работоспособность, когда в процессе трения изнашиваются микрошероховатости рабочих поверхностей трущихся тел и тем самым устраняются микрорезервуары масла, из которых подпитывается граничный слой (В. Холзауер, 1990). На долговечность граничной пленки масла в процессе трения основное влияние оказывает природа исследуемого смазочного материала и природа трущихся тел, а введение в смазочный материал различных ПАВ повышает его ресурс. Рассматривают две причины потери смазочным материалом своих трибологических свойств в процессе трения. Первая связана с тем, что продукты износа, обладая большой удельной поверхностью, адсорбируют активные компоненты смазочного материала и уносят их из зоны контакта. Так, при реальных толщинах граничного слоя продукты износа, согласно И. И. Карасику и А. Ш. Черному (1984), могут пассивировать объем смазочного материала в 20 раз больший.

Другие исследователи связывают дегградацию смазочных материалов, приводящую к заеданию трибосопряжений, с необратимыми трибохимическими превращениями в продукты, не обладающие смазочной способностью. В то же время, согласно результатам испытаний микродоз смазочного материала, в процессе изнашивания образуется достаточно малое количество нерастворимых продуктов деструкции масла, но они образуют с маслом мазеобразные смеси, которые препятствуют проникновению свежего масла к поверхностям трения, вызывая тем самым заедание трибосопряжения (Х.Ли, 1999). Продукты дегградации масла подобны продуктам его окисления при 400° С и выше, в то время как доза масла, не проникшая в зону контакта, имеет температуру не выше 150° С. Отметим, что задействованная в образовании мазеобразных продуктов доза масла составляет от 4 (для полиальфаолефинов) до 35 % (для полигликолевых эфиров) от первоначального объема масла. Детальные исследования Дегградации масла в узлах трения скольжения и качения позволило рассчитать энергии активации процессов дегградации смазочных масел и оценить их Ресурс (К. И. Климов, 1988, В. Г. Мельников, 2001).

										Лист
										62
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата						

151000.2017.406.00 ПЗ

1.4.7 Коллоидно-химические аспекты граничной смазки

Г. И. Шор, разовая идеи К. С. Рамайя и Г. И. Фукса, получил ряд свидетельств того, что взаимодействие нефтяных масел с поверхностями трения происходит на уровне ассоциатов, в результате чего образуемые граничные слои имеют коллоидно-химическую природу. Они являются результатом гетеродадуляции на поверхностях трения содержащихся в масле совместных ассоциатов, образуемых присадками и базовым маслом, что обеспечивает наличие полимолекулярных граничных пленок, осуществляющих надежное разделение рабочих поверхностей трущихся тел. Однако образование ассоциатов препятствует химическому взаимодействию молекул (или компонентов молекул) присадки с поверхностями трения. По мнению Г. И. Шора, в этом случае необходимо такое сочетание масла и углеводородного радикала дитиофосфатной присадки, чтобы при температуре разложения присадки сольватация ее маслом была минимальной. Чем выше степень очистки масла, тем меньшую сольватацию присадки оно обеспечивает. Тогда трибохимическая реакция с поверхностью трения будет проходить достаточно быстро. Естественно, при более низких температурах сольватация должна обеспечивать существование образованных молекулами присадки и масла прочных коллоидных частиц, которые, в свою очередь, образуют сплошной граничный слой с хорошей адгезией к поверхности трения.

В.А.Левченко (1994) на основе изучения эпитропных жидкокристаллических (ЭЖК) смазочных слоев предложил новую модель граничного слоя, которая впоследствии получила название модели Дерягина—Левченко формирования структурно-упорядоченного ЭЖК-слоя граничной смазки. Модель с высокой точностью отражает трибологический узел, работающий в условиях граничной смазки, пространство в котором заполнено ЭЖК-слоем смазочного масла. Адсорбционные (переходные) слои между твердыми поверхностями и ЭЖК-слоями имеют упорядоченность, отличающуюся от более удаленных от поверхности ЭЖК-слоев (см. рис. 13). Согласно термодинамическим представлениям Гиббса свойства граничной фазы могут быть отличными от свойств объемной фазы.

Как показано на рис. 13, 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 , 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 объем смазочного ЭЖК-слоя гомеотропную ориентацию, тем самым, как показано на модели, формируют однородную упорядоченность в узле трения.

										Лист
										62
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата						

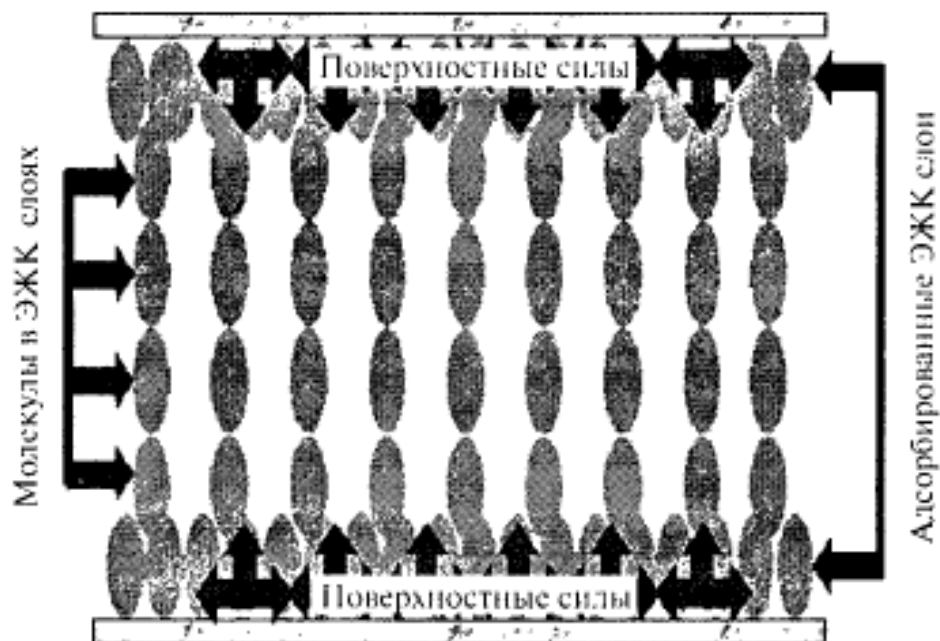


Рис. 13. Модель Дерягина-Левченко формирования структурно-упорядоченного ЭЖК-слоя граничной смазки

Применение модели Дерягина-Левченко на граничном трении позволило разработать механизм управления структурированными ЭЖК граничного слоя в рабочем режиме агрегатов с большими удельными нагрузками (турбин, компрессоров и др.). Данный механизм заключается в создании на границе металл - металл управляемого структурированного ЭЖК граничного слоя масла, обладающего в силу особенностей своей структуры упругостью формы, ориентационным параметром порядка и создающего необходимые условия для минимальной диссипации энергии при относительном скольжении твердых тел.

К исследованиям процесса граничной смазки в рассматриваемый период относится также изучение смазочных свойств растворов жидких кристаллов, в частности, жидкокристаллических присадок к нефтяным маслам, которое проводилось рядом исследователей (Кунчинов, Родненков, 1996). Такие присадки снижали коэффициенты трения и интенсивность изнашивания трущихся тел и стимулировали формирование микротопографии поверхностей трения, обеспечивающей увеличение фактической площади контакта. Причину этого видели в том, что молекулы жидких кристаллов способны ориентироваться длинными осями вдоль бороздок микрорельефа, обеспечивая толщину граничного слоя, соизмеримую с высотой

неровностей. С другой стороны, хотя смазочное действие ЖК обусловлено тем, что на подюжности трения они обеспечивают образование плотноупакованного и ориентированного слоя достаточной толщины, холестерические ЖК отличаются невысокой адсорбционной активностью. Установлена возможность применения их совместно с «ориентантами» (например, Мирными кислотами, эфирами холестерина и т.д.), молекулы которых вписываются в ориентационный порядок жидкокристаллических структур и обеспечивают прочное сцепление первого слоя молекул ЖК с подложкой (С. Н. Бобрышева, 2000). Роль ориентанта для различных смазочных сред могут выполнять также некоторые покрытия

(например, монокристаллическое углеродное покрытие, предложенное В.А.Левченко и др., 2000).

Как уже отмечалось, в эти долы был предложен ряд новых моделей процесса граничной смазки. Л. И. Бершадский и А. И. Богданович создали кинетическое описание процесса нормального механо-химического изнашивания при граничной смазке как обобщенной трехстадийной трибологической реакции, на основании которого разработали расчетно-экспериментальную методику оценки кинетических характеристик (константы скорости, энергии активации, значения порядка) для каждой ее стадии. Позднее ими было показано, что в диапазоне условий, соответствующих нормальному механохимическому изнашиванию, значения энергии активации поверхностного разрушения (т. е. изнашивания) сталей в углеводородных средах инвариантны. За пределами этого диапазона (т. е. в условиях повреждаемости) эти величины существенно меньше.

В рассматриваемый период была сформулирована концепция трех переходных температур при граничной смазке [44]. Обобщенная зависимость коэффициента трения от температуры при граничной смазке (рис. 14) характеризуется тремя переходными температурами, каждая из которых соответствует реализации процесса граничной смазки на определенном этапе, а именно:

— двумя критическими температурами $T_{кр1}$ и $T_{кр2}$, при достижении каждой из которых происходит переход к резкому повышению трения и интенсивному адгезионному изнашиванию;

— температурой химической модификации $T_{хм}$, при которой обеспечивается эффективное разделение трущихся поверхностей образующимся модифицированным слоем.

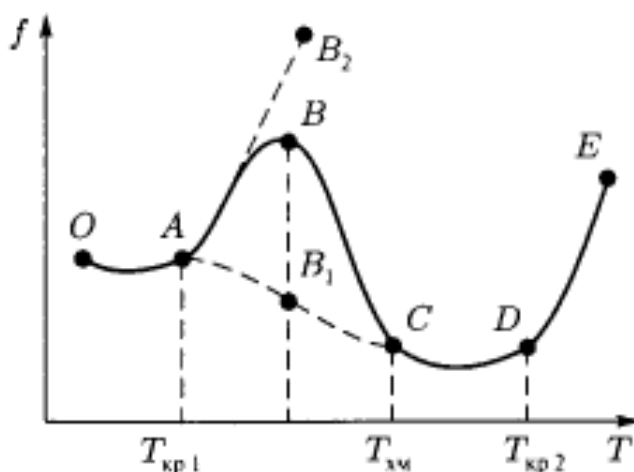


Рис. 14. Обобщенная зависимость коэффициента трения от температуры в трибологическом контакте

Реализация критических температур (как $T_{кр1}$, так и $T_{кр2}$) связана с разрушением граничного слоя, (соответственно, адсорбционного и химически модифицированного), разделяющего трущиеся тела, и адгезии этих тел на участке металлического контакта. Реализация температуры химической модификации связана с образованием этого слоя.

Математические модели процессов реализации этих температур учитывают характеристики смазочных материалов (прежде всего — концентрацию активного компонента), контактирующих тел (твердость), характеристики взаимодействия смазочных материалов и трущихся тел (теплота адсорбции, энергия активации процесса химического модифицирования, порядки процессов образования и разрушения смазочных слоев) и характеристики режима процесса (скорость относительного перемещения, удельная нагрузка). При этом значения энергий активации процессов десорбции и химической модификации, оцененные при трибологических Экспериментах, близки к их значениям, полученным, соответственно, методами проточной микрокалориметрии и обработкой результатов испытаний методом «горячей проволоки». Однако, значения порядков трибохимических реакций, определенные статическими методами и по результатам трибологических наблюдений, заметно различаются (Майер, Клосс, Буяновский, 1989).

В 1981 г. Ю. Н. Дроздов путем развития известной формулы С. Н. Журкова обосновал механотермический критерий заедания при граничной смазке. Этот критерий связывает критическую температуру смазочной среды при трении с такими величинами, как коэффициент механической перегрузки, действующее напряжение, предел текучести трущихся материалов, температурный коэффициент линейного расширения и отношение времени протекания процесса и времени теплового колебания молекул среды .

Несколько ранее Булгаревичем и др. (1984) были сделаны успешные попытки кинетического описания трибологического процесса при избирательном переносе. Авторы показали, что появление сервовитной пленки меди при избирательном переносе осуществляется лишь за счет образования на поверхности контртела зародышей новой фазы без их укрупнения и роста.

Заключая рассмотрение исследований трения при граничной смазке, проведенных в последней четверти XX - начале XXI в., остановимся на работе Ю. Н. Васильева и др., посвященной теоретическому анализу трения графитовых материалов при граничной смазке. К настоящему времени этот анализ успешно распространен на условия трения металлов. Контакт трущихся тел рассматривается как щелевая микропора с подвижной стенкой. Поскольку теплота адсорбции в такой поре вдвое превышает теплоту адсорбции на свободной поверхности, молекулы среды адсорбируются в щелевом зазоре и расклинивают поверхности трения. При этом выделяется теплота Q , равная разности интегральной теплоты адсорбции на контакте q_c и на двух свободных поверхностях q_s до их входа в контакт. Плоскость трущегося тела предполагается эквипотенциальной, так что сорбированные на ней молекулы находятся в состоянии двумерного Газа. Перемещаясь вдоль этой плоскости, контртело скользит по подложке из адсорбированных молекул среды и работа его перемещения также Равна нулю. На стадии адиабатического разрыва контакта работа будет Равна теплоте десорбции молекул среды из зоны контакта. Коэффициент трения при граничной смазке рассчитывается как частное отделения Теплоты десорбции (в свою очередь равной разности теплоты адсорбции в Щели и удвоенной теплоты адсорбции на свободной поверхности) и

произведения среднего расстояния между дефектами и давлением в контакте				11.01.2017
				151000.2017.406.00 ПЗ
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

Следовательно, силы трения при граничной смазке можно снизить либо увеличив размер молекул ПАВ, либо размер блоков на поверхности трения. Разумеется, эта модель Васильева и др. описывает условия смазывания маслом, представляющим собой раствор ПАВ в инактивной среде, причем химическое взаимодействие с материалом трущихся тел не учитывается.

Наконец, отметим успешно развиваемую в последние десятилетия Э. Л. Аэро, Н.М.Бессоновым и А. Н. Булыгиным «гидродинамическую теорию граничного трения», в соответствии с которой представления о процессе граничной смазки, граничной (пристенной) вязкости и граничных слоях выведены непосредственно из первых принципов механики и термодинамики. В отличие от классической гидродинамической теории, в которой не учитывается отличие свойств среды (и прежде всего — вязкости) в граничном слое от свойств этой жидкости в объеме, а также не учитывается разница между внутренним трением жидкости и трением ее о твердую стенку (ранее последний феномен рассматривали только Н. П. Петров и Д. М.Толстой), авторы предложили «моментную теорию», которая учитывает ориентационные явления в жидкости и которая, по их мнению, является основой теории граничной смазки. В соответствии с этой теорией, каждая частица характеризуется не только поступательной скоростью, как в классической гидродинамике, но и независимой скоростью вращения. Свое название эта теория получила вследствие того, что в ней наряду с уравнением баланса импульса появляется уравнение баланса моментов, что в конечном счете позволяет получить уравнения поступательно-вращательного движения моментной жидкости. В используемом выражении для функции диссипации энергии учитываются характерные длины ориентационных корреляций, которые обеспечивают возникновение приграничных слоев и масштабный эффект вязкости. Эти слои имеют кинематический характер и являются следствием торможения движения частиц около твердой поверхности, а следовательно — отсутствуют в покоящейся жидкости. Дополнительно введенные граничные условия, что связано с дополнительным уравнением вращательного движения, вводят понятие граничной вязкости, отличной от объемной. Моментная теория позволяет описать ряд явлений, имеющих место при граничной смазке, и дает возможность прогнозировать оптимальные режимы работы ряда узлов трения. Эта теория в дальнейшем, возможно, станет одним из путей учета особых свойств граничных слоев при расчете смазанных узлов трения.

Таким образом, в рассматриваемый период накоплен большой экспериментальный материал о процессе трения при граничной смазке, а с другой стороны, предложен ряд новых моделей процесса, позволяющих его описать или, по меньшей мере, способствующих лучшему его пониманию. Во всяком случае, прямыми экспериментами на микро- и нано- уровне подтверждено существование граничных слоев, имеющих особое строение и свойства. Успехи в исследовании процесса граничной смазки уже в настоящее время обеспечили значительный прогресс техники, в частности, в наиболее современных ее областях.

										Лист
										68
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата						

151000.2017.406.00 ПЗ

1.5 Итоги развития представлений о граничной смазке в XX веке

Исполнилось более восьмидесяти лет со дня выхода в свет первой статьи Харди и Даблдей, в которой впервые было введено представление о граничной смазке и о граничном состоянии вещества. Прошло восемьдесят лет с того дня, когда ученым и инженерам, особенно после дальнейших исследований самого Харди и его последователей (Дерягина, Ахматова, Боудена, Тейбора, других ученых) на десятки лет стал, казалось бы, ясен механизм трения в условиях, когда трущиеся поверхности разделены тонким слоем продукта взаимодействия активных компонентов смазочного материала с поверхностями трения, что для исследуемых этими авторами условий трибологического контакта означало смазку адсорбционным слоем. Анализируя восьмидесятилетнюю историю развития представлений о граничной смазке, трудно не прийти к выводу, что накопленный за эти годы огромный фактический материал, непрерывно пополняемый и уточняемый по мере совершенствования методов исследования, а также выдвинутые за эти годы модели трибологического процесса в режиме граничной смазки лишь уточняют наши представления об этом процессе и позволяют его приближенно (и при этом качественно!) описывать, но принципиально новых представлений о механизме смазки адсорбционным слоем по сравнению с работами Харди и других великих исследователей первой половины и середины XX в. выдвинуто не было.

Что же мы знаем о граничной смазке сегодня? Установлено, что граничный слой состоит из ориентированных слоев адсорбированных молекул смазочного материала, причем ориентация этих молекул — процесс кинетический (Харди, Ахматов, Дерягин); что этот слой может быть уподоблен квазикристаллическому и квазитвердому телу, обладающему истинной упругостью (Ахматов); что этот слой имеет аномальную, отличную от объемной вязкость (Дерягин); что он разрушается в результате дезориентации и десорбции молекул смазочной среды (или плавления образовавшегося мыла) при некоторой критической температуре (Тейбор, Матвеевский, Камерон). Экспериментами на индивидуальных поверхностях показано слоистое строение граничной пленки, причем наиболее прочно связан с поверхностью первый из этих слоев, мономолекулярный, обращенный активной группой к твердому телу, а каждый последующий слой представляет собой бимолекулярный «листок» углеводородными радикалами наружу. При этом толщина граничного слоя простирается далее радиуса действия остаточного поля твердой фазы. Относительно немногие работы позволяют непосредственно судить о строении граничных слоев в трибологическом контакте: Фивег и Клюге показали наличие ориентации молекул смазочной среды в граничном слое. Дерягин, Снитковский и Лешенко установили доменное строение граничных слоев. В последние десятилетия XX в. исследователи, пользуясь созданной к этому времени весьма совершенной испытательной аппаратурой (surface force apparatus, atomic friction microscope), подтвердили многие представления о строении граничного слоя, ранее выдвинутые предположительно на основании анализа трибологического процесса в режиме граничной смазки (по выражению Спайкса, «полученные методом черного

ящика»). Прежде всего, это относится к работам Израелашвили и др., в которых

1155100000 22001177 4006000 ИИВ

Харди

80-90 гг. применительно к некоторым простым средам прямыми экспериментами в контакте молекулярно гладких твердых тел при граничной смазке установлено слоистое строение граничных слоев адсорбционного происхождения. Если эти данные подтвердятся применительно к подвижному фрикционному контакту для различных сред, это будет триумфом идей Харди-Дерягина-Ахматова. Возможность подобных подтверждений будет определяться прогрессом лабораторного оборудования. Альтернативой представлениям Харди и его последователей может явиться теория Васильева, которая не постулирует слоистого строения граничного слоя, а контакт рассматривается как микропора с подвижной стенкой. И, наконец, перспективны идеи о непосредственном участии ассоциатов структурированных смазочных сред (в том числе, нефтяных масел) в образовании граничных слоев, включая представления о коллоидно-химических основах смазочного действия и неадсорбционной (гетеродагуляционной) природе граничных слоев (Г. И. Фукс, Шор, Лашхи).

Значительный прогресс в понимании природы граничной смазки наблюдается с тех пор, когда исследователи обратили внимание на роль трибохимических превращений в трибологических процессах при граничной смазке. Уже ранние работы Бюхе, Лангмюра, Дерягина и других исследователей показали, что в процессе трения при граничной смазке происходит деградация активных компонентов смазочных материалов, потеря ими способности осуществлять смазочное действие. В основном трудами отечественных ученых было установлено, что в определенных условиях трибохимические превращения приводят к образованию граничных слоев, обеспечивающих значительное снижение трения в сопряжении, расширению области его работоспособности и уменьшению износа трущихся тел. Прежде всего, это трибоокисление, приводящее, с одной стороны, к образованию оксидов на поверхностях трения, что обеспечивает экранирование свежееобнажаемых при трении и предельно активированных поверхностей металла, и, с другой стороны, к образованию продуктов окисления смазочного материала (прежде всего — окисления низкомолекулярных углеводородов), обладающих значительной смазочной способностью и поэтому расширяющих пределы работоспособности смазанных трибосопряжений (Виноградов. Подольский). Это трибополимеризация, в результате которой предварительно введенные в смазочный материал определенные Мономеры и олигомеры образуют на поверхностях трения тончайший слой флимера. что, предотвращая металлический контакт трущихся тел, обеспечивает снижение трения, а изнашивание трущихся деталей заменяет изнашиванием постоянно возобновляемых полимерных пленок (Ю.С.Заславский. Р. Н. Заславский). Наконец, это реализация явления избирательного переноса для трибосопряжений типа «сталь - латунь» и «сталь - бронза» в некоторых средах при определенных условиях (Гаркунов, Крагельский), при котором в результате избирательного растворения элементов, легирующих сплавы на основе меди, обе поверхности трения оказываются покрытыми тончайшим слоем чистой меди, изобилующим вакансиями и легко деформируемым, на котором хемосорбируются ПАВ, образовавшиеся в процессе трения в результате комплекса взаимосвязанных трибохимических и механохимических процессов. Учет перечисленных явлений в будущем позволит направленно воздействовать

на смазочные материалы,	обеспечивая оптимизацию их характеристик	в	конкретных условиях функционирования.	Важно. 2017.106.00.ПЗ	Трибохимические
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	71

процессы обеспечивают один из важнейших каналов реализации процесса самоорганизации при граничной смазке (Костеикий, Бершадский, Буше, Поляков).

Наконец, значительные успехи достигнуты в выявлении механизма трибохимического действия высокоэффективных химически активных смазочных сред (Сакураи, Санин) и в разработке кинетических моделей этого действия (Бершадский, Лашхи, Подольский, Буяыовский). Стало известно многое о составе и о строении образуемых в трибологическом процессе модифицированных слоев и сделаны серьезные шаги в разработке научных методов создания смазочных сред, обеспечивающих трибосопряжению заданные трибологические характеристики. Судя по всему, Дальнейшее проникновение в механизм смазочного действия химически активных сред будет определяться совершенствованием инструментальных методов исследования тончайших модифицированных слоев, образующихся при трении. Наиболее перспективны методы, позволяющие осуществлять это непосредственно в течение трибологического процесса (пока такие методы в чистом виде отсутствуют). Во всяком случае, скорее всего метод «черного ящика» в таких исследованиях себя почти исчерпал. "Прочем, прогноз исследований в этом направлении напрямую связан с прогнозом развития направлений создания новых химически активных присадок, делать который не входит в нашу задачу.

В заключение отметим, что к настоящему времени накоплен большой экспериментальный материал о субмикромеханике процесса трения при граничной смазке, что позволило тому же Спайксу. оценивая успехи трибологии в этом направлении, стимулируемые бурным развитием экс-периментальной техники за последние десятилетия, утверждать в 1997 г что «в один прекрасный день мы. наконец, будем представлять ясно, что такое граничная смазка». Но даже сегодня мы не рискуем точно предсказать, когда этот «прекрасный день» настанет. И. разумеется, тем более, трудно определенно назвать день, начиная с которого успехи в изучении и описании процесса граничной смазки позволят довести теорию рассматриваемую процесса до уровня инженерных расчетов, подобно теории гидродинамической смазки. Ясно только, что переход на стадию инженерных расчетов станет возможным лишь после достижения более ясною понимания природы рассматриваемого процесса, и. в частности, после уточнения данных о свойствах и строении граничных слоев и механизме их образования и разрушения.

										Лист
										72
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата						

2. ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Течение в зазорах с облитерацией. Основные сведения

Известно, что явление облитерации было обнаружено при исследовании течения вязких жидкостей («масел») через щели. Предполагается, что облитерация вызвана процессом адсорбции на стенках канала поляризованных молекул «протекающей по каналу жидкости».

Явление облитерации заключается в том, что при течении вязкой жидкости под давлением через узкие щели (порядка нескольких микрометров) со временем эта щель сужается, и расход жидкости уменьшается, иногда прекращаясь полностью. Характерные времена процесса составляют несколько тысяч секунд.

Прекращение течения жидкости может вызываться двумя причинами. Первая из них сводится к наличию содержащихся в жидкости частиц грязи размеров порядка тех же микрометров. Эти частицы постепенно полностью забивают отверстие. Эта причина устраняется при очистке жидкости от грязевых частичек.

Вторая причина не устраняется фильтрами. В жидкости для улучшения различных необходимых свойств вводится поверхностно – активные вещества (ПАВ), состоящие из полярно-активных молекул. В процессе протечки жидкости через щели происходит адсорбция этих молекул на внутренней поверхности щели. Адсорбция является многослойной, так что щели также постепенно сужаются и, наконец, полностью закрываются, и расход жидкости прекращается.

Адсорбция молекул ПАВ является физической, т.е. обусловлена силами притяжения Ван-дер-Ваальса. При этом можно говорить о двух механизмах адсорбции молекул ПАВ на стенках щели.

Г.А.Никитин предлагает механизм, при котором молекула ПАВ притягивается к стенке силами, вызывающими адсорбцию. Это может быть сила притяжения со стороны электрического изображения внутри металла стенки молекулы. ПАВ являются полярными молекулами, т.е. имеют статические дипольные электрические моменты, и они притягиваются к таким же дипольным моментам в изображении внутри металла стенки. Впрочем, это может быть также притяжение со стороны молекул стенки, вызванное Ван-дер-Ваальсовыми силами между данной молекулой ПАВ и молекулами стенки вблизи ее поверхности. В любом случае при многих слоях молекул ПАВ сила притяжения постепенно ослабевает, так как расстояние от данной молекулы ПАВ до стенки увеличивается в процессе облитерации. Если щель достаточно широкая, то облитерация является частичной, т.е. налипший слой молекул ПАВ имеет вполне определенную толщину, больше которой силы притяжения ничтожно малы. Недостатком такого механизма является факт, что силы притяжения являются весьма короткодействующими – их радиус порядка нескольких радиусов молекул. Следовательно, по такой версии слой молекул ПАВ не может стоять больше, чем из трех-четырёхмономерных слоев ПАВ. В действительности таких слоев оказывается многие десятки – ведь на толщине щели в несколько микрометров укладывается до тысячи молекул ПАВ.

					151000.2017.406.00 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		72

2.2 Механизм облитерации

Рассмотрим явление облитерации как многослойную адсорбцию молекул ПАВ на внутренние стенки щели, через которую протекает жидкость, содержащая небольшую концентрацию ПАВ. Эта концентрация столь мала, что данный процесс является весьма медленным на фоне протекания жидкости через щель.

Обратимся сначала к вопросу о силе, с которой молекула ПАВ притягивается к многослойному наряду из молекул ПАВ на стенке щели. Сначала, когда наряд отсутствует, молекула ПАВ адсорбируется на внутренней поверхности стенки вследствие ее притяжения к молекулам, из которых состоит стенка. Однако большую часть времени в процессе облитерации молекула ПАВ притягивается к наряду из таких же молекул, слипшихся друг с другом практически вплотную: эта сила притяжения значительно больше, чем взаимодействие молекулы ПАВ из потока жидкости со стенкой щели.

Молекула ПАВ обладает статическим дипольным моментом, так что потенциальная энергия электрического взаимодействия двух молекул ПАВ друг с другом имеет вид

$$V_{12} = \frac{-\vec{P}_1\vec{P}_2 + 3(\vec{P}_1\vec{n}_1)(\vec{P}_2\vec{n}_2)}{r^3}, \quad (9)$$

где r – расстояние между молекулами;

\vec{P}_1 и \vec{P}_2 – дипольный электрический момент этих взаимодействующих молекул,

n – единичный вектор вдоль прямой, соединяющей молекулы.

Конечно, направления векторов дипольных моментов \vec{P}_1 и \vec{P}_2 могут быть произвольным. Из (9) видно, что при усреднении по направлениям \vec{P}_1 и \vec{P}_2 потенциальная энергия обращается в нуль. Это означает, что в первом порядке теории возмущений молекулы не взаимодействуют друг с другом. Во втором порядке по V_{12} энергия потенциального взаимодействия U_{12} молекул друг с другом убывает как r^{-6} и представляет собой Ван-дер-Ваальсов потенциал. Ван-дер-Ваальсово притяжение справедливо только при больших расстояниях между молекулами. На малых расстояниях оно сменяется резким отталкиванием, явный вид которого обычно подбирается феноменологически. Наиболее распространен потенциал Леннарда – Джонса, в котором отталкивание зависит от расстояния как r^{-12} . Сам потенциал записывается в виде:

$$U_{12} = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right], \quad (10)$$

Константы ε и σ в этой зависимости подбираются феноменологически для каждого сорта взаимодействия молекул. Типичные значения этих констант для углеводородов и других органических молекул составляют $\varepsilon/k = 400\text{K}$ (k – постоянная Больцмана, т.е. $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К), $\sigma = 5 \text{ \AA} = 5 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, в то время, как

для $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ имеем $\varepsilon/k = 390 \text{ K}$, $\sigma = 4,46 \text{ \AA}$ (15/1000.2017.406.00 ПЗ)

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	Лист
					75

Мы полагаем, что облитерация вызвана дальнедействующей притягивающей компонентой взаимодействия (10), т.е. силами Ван дер Ваальса. Итак, для потенциальной энергии взаимодействия молекул ПАВ друг с другом берем выражение:

$$U_{12} = -4\varepsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6, \quad (11)$$

Это выражение определяет потенциальную энергию взаимодействия молекулы ПАВ в жидкости с одной молекулой ПАВ в слое нароста на стенке. Для нахождения полной энергии взаимодействия данной молекулы ПАВ со всей стенкой нужно просуммировать выражение (11) по всем молекулам нароста. Пусть V – характерный объем, занимаемый одной молекулой ПАВ в наросте. Тогда $1/V$ – число молекул ПАВ в единице объема нароста. Производим интегрирование (11) по молекулам нароста в цилиндрической системе координат:

$$U = -4\varepsilon\sigma^6 \int_{z_0}^{\infty} \int_0^{\infty} \frac{2\pi p dp dz}{(z^2+p^2)^3} \cdot \frac{1}{V}, \quad (12)$$

где z_0 – кратчайшее расстояние от данной молекулы ПАВ до плоскости нароста (рис. 15);

z – координата вдоль направления z , перпендикулярного плоскости нароста. Производя интегрирование (12), находим:

$$U = -\frac{2\pi\varepsilon\sigma^6}{3V} \cdot \frac{1}{z_0^3}, \quad (13)$$

Дифференцируя это выражение по z_0 , находим силу притяжения молекулы ПАВ к наросту:

$$F = -\frac{2\pi\varepsilon\sigma^6}{Vz_0^4} = -\frac{\alpha}{z_0^4}, \quad (14)$$

где константа $\alpha = 2\pi\sigma^6 \cdot \varepsilon / V$.

Пусть $\varepsilon / k = 400\text{K}$, $\sigma = 5\text{Å}$, $V = a^3$, где a – характерный размер молекул ПАВ. Возьмем в качестве примера $a = 2\text{Å}$. Тогда $\alpha = 6,8 \cdot 10^{-47} \text{Н} \cdot \text{м}^4$. Несложно вычислить эту константу и для других значений параметров (порядок ее величины остается тем же).

Рассмотрим плоскую прямоугольную щель с малым начальным зазором h и большой шириной. На рис. 15 показано поперечное сечение щели (вид спереди). Поток жидкости идет перпендикулярно плоскости листа бумаги. Толщину нароста в данный момент времени t обозначим $S(t)$. Молекула ПАВ находится в точке А на рис. 15.

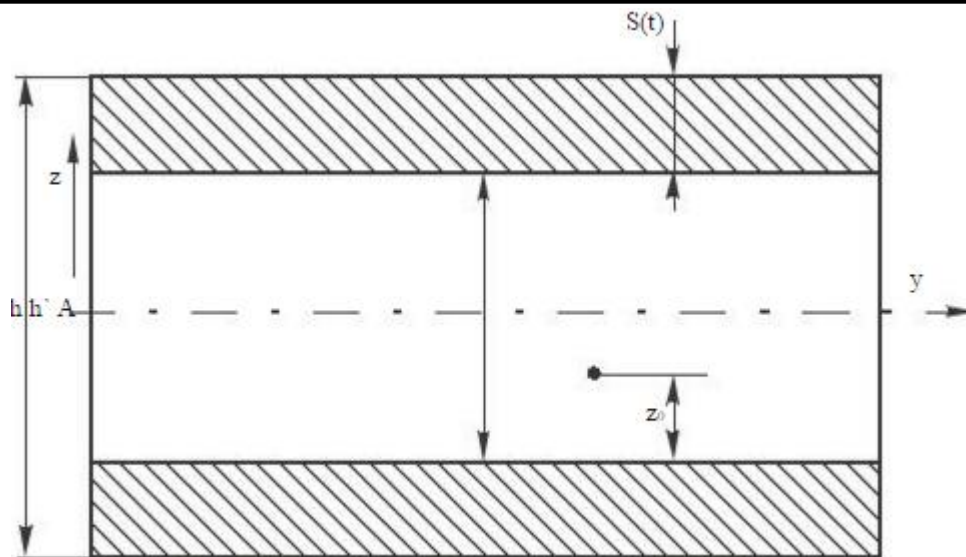


Рис. 15. Вид щели спереди. Нарост из молекул ПАВ заштрихован, z_0 – расстояние от данной молекулы ПАВ до нароста
Сила F уравнивается силой трения Стокса:

$$F_c = 3\pi a \mu V_z, \gamma = 3\pi a \mu \quad (15)$$

При этом мы считаем молекулы ПАВ сферическими телами диаметра a . Характерный размер a уже вводился выше. Величина μ – коэффициент динамической вязкости жидкости. Например, для машинного масла при комнатной температуре имеем $\mu = 0,1 \text{ Па} \cdot \text{с}$. Величина V_z представляет собой скорость молекулы ПАВ вдоль оси z к стенке щели, т.е. к наросту. Для указанных значений μ и $a=2A$ имеем $\gamma = 1,9 \cdot 10^{-10} \text{ Н} \cdot \text{с}/\text{м}$.

Уравнение движения имеет вид $F_c = F$. Что касается инерционного члена $m \dot{V}_z$, где m – масса молекулы ПАВ, то им можно пренебречь вследствие малости этой массы и считать, что молекула движется к наросту безынерционно. Из (13) и (14) получаем выражение для скорости V_z молекулы ПАВ в зависимости от ее расстояния z от нароста:

$$V_z = -\frac{\beta}{z_0^4}, \quad (16)$$

Здесь обозначено

$$\beta = \frac{\alpha}{\gamma} = \frac{2\varepsilon\sigma^6}{3\eta a^4}, \quad (17, a)$$

Для приведенных выше численных примеров имеем $\beta = 3,6 \cdot 10^{-27} \text{ м}^5/\text{с}$. Из (16) следует, что, например, при $z_0 = 10a$, скорость V_z движения молекулы ПАВ к наросту составляет $2,2 \text{ см}/\text{с}$.

Мы видим, что сила притяжения молекулы ПАВ к наросту является весьма

короткодействующей: она быстро убывает, когда расстояние до нароста велико	лмт
151000.2017.406.00 ПЗ	
Изм.	Лист
№ докум.	Подпись
Дата	Дата
78	

сравнению с размером молекулы ПАВ. Таким образом, при данном наросте основной вклад в дальнейшем налипании молекул ПАВ вносят молекулы, расположенные вблизи поверхности нароста при входе в отверстие щели.

Теперь обратимся к движению жидкости вдоль направления щели. Скорость V_x вдоль щели шириной $h' = h - 2s$ при вязком ламинарном течении имеет вид (на расстоянии z_0 от нароста):

$$V_x = \frac{1}{2\mu} \frac{dp}{dx} z_0 (h' - z_0) + v_x \left(1 - \frac{z_0}{h'}\right), \quad (17, б)$$

Здесь dp/dx – градиент давления в щели. Будем считать его равным вдоль всей щели, так что

$$\frac{dp}{dx} = \frac{\Delta p}{L}, \quad (18)$$

где Δp – полный перепад давления;

L – длина щели вдоль оси x .

Величина \dot{h} представляет собой текущий зазор щели, v_x – скорость одной стенки относительно другой, если она существует.

Типичные значения скорости V_x составляют около 1 м/с. Таким образом, $V_z \ll V_x$ т.е. молекулы ПАВ движутся, в основном, вдоль оси x щели, медленно приближаясь к ее стенкам.

2.3 Уравнение траектории молекул

Дифференциальное уравнение траектории молекулы ПАВ имеет следующий вид:

$$\frac{dz_0}{dx} = \frac{V_z}{V_x'} \quad (19)$$

Эта траектория показана на рис. 16 сплошной линией для случая, когда молекула ПАВ прилипает к правому краю щели. При меньших значениях z_0 молекула ПАВ прилипает к наросту, при больших пролетает щель, не прилипающая.

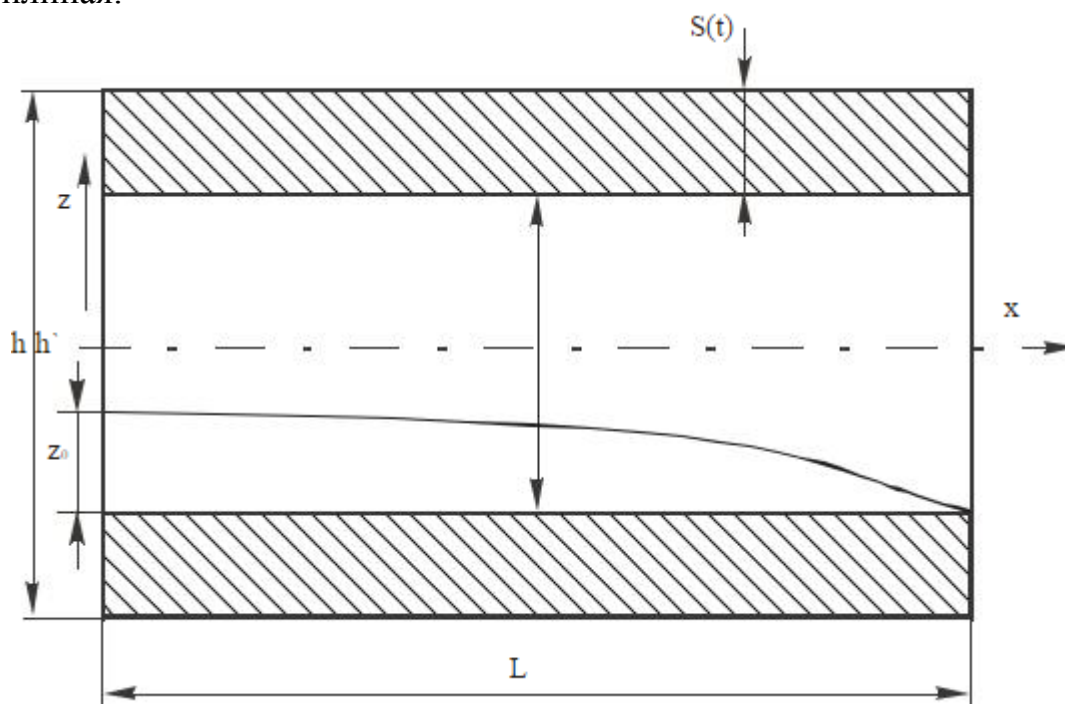


Рис. 16. Вид щели сбоку, зона облитерации в щели заштрихована, как на рис. 15.

Подставляя (16) и (17,а) в (19), находим:

$$\frac{dz_0}{dx} = \frac{\beta}{z_0^4 \left[\frac{\Delta p}{2\mu L} z_0 (h - z_0) + v_x \left(1 - \frac{z_0}{h'} \right) \right]} \quad (20)$$

Отметим, что перемещение молекулы ПАВ вдоль щели происходит за время порядка L/V_x , т.е. например, при $L = 1$ см за времена порядка 10^{-2} с. Эти времена малы по сравнению с временем образования характерного нароста на щели, которое происходит за минуты и более. Поэтому время t , от которого зависит

эффективная ширина щели h' , можно считать (в 18) не переменной величиной, а заданным параметром: за время движения определенной молекулы ПАВ щель не успевает заметным образом сузиться. То же относится к медленной функции, если таковая зависимость имеется. Интегрирование (20) по граничной траектории, показанной на рис.16, приводит к следующему результату:

$$\beta L = \frac{\Delta p}{2\mu L} \left(\frac{1}{6} z_0^6 h' - \frac{1}{7} z_0^7 \right) + v_x \left(\frac{1}{5} z_0^5 - \frac{1}{6h'} z_0^6 \right). \quad (21)$$

Уравнение (21) связывает две неизвестные величины: z_0 и h' , нужно еще одно уравнение для этих величин.

2.4 Закон сохранения числа молекул

В соответствии с рис.16 все молекулы ПАВ с координатой менее z_0 попадают на нарост в щели и увеличивают толщину этого нароста s . Обозначим через N концентрацию ПАВ в жидкости, т.е. число молекул ПАВ в единице объема жидкости. Величина NV определяет плотность потока молекул ПАВ. Число молекул ПАВ, проходящих через единицу ширины щели за 1 с, равно

$$\int_0^{z_0} NV_x dz. \quad (22)$$

Все эти молекулы оседают на нижней половине щели, распределяясь равномерно вдоль длины щели L , так как в рассматриваемой задаче нет зависимости физических величин от координаты x вдоль щели. Значение $z = 0$ в нижнем пределе интеграла соответствует границе между жидкостью и наростом. Деля этот интеграл на L и умножая на объем v одной молекулы ПАВ ($v = a^3$, где a – характерный размер этой молекулы), получим увеличение толщины нароста s за 1 с, т.е. ds/dt . Итак, находим:

$$\frac{ds}{dt} = \frac{Nv}{L} \int_0^{z_0} V_x dz \quad (23)$$

Подставляя (17) в (23), получаем уравнение:

$$\frac{ds}{dt} = \frac{Nv}{L} \int_0^{z_0} \left[\frac{1}{2\mu} \frac{\Delta p}{L} z(h' - z) + v_x \left(1 - \frac{z}{h'} \right) \right] dz. \quad (24)$$

Здесь $h' = h - 2S$ – текущий зазор щели. Начальное условие имеет вид: $h'(0) = h$. Система уравнений (22) и (24) с данным начальным условием полностью определяет неизвестные величины z_0 и h' . Интегрирование приводится элементарно и приводит к результату:

$$-\frac{dh}{dt} = \frac{2Nv}{L} \left[\frac{1}{2\mu} \frac{\Delta p}{L} \left(\frac{1}{2} z_0^2 h' - \frac{1}{3} z_0^3 \right) + V_x \left(z_0 - \frac{z_0^2}{2h'} \right) \right]. \quad (25)$$

2.5 Щелевое уплотнение со стохастической геометрией

Надежность работы гидромашин и гидроиспользованных арматур в значительной мере определяется качеством подвижных и неподвижных поверхностей. Создание					151000:2017:406.00113	151000:2017:406.00113	87
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата			
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата			

адекватных гидромеханических моделей таких устройств поэтому является важной задачей. Рассмотрим одну из частных задач: течение вязкой несжимаемой жидкости через нормально негерметичное неподвижное уплотнение. Расстояние между поверхностями принимается случайным и описывается функцией с нормальным распределением $h=f(x, y)$.

Решение гидромеханической задачи находится в приближении теории смазочного слоя в форме, полученной Осборном Рейнольдсом. Область течения задается следующим образом: по оси x – $[0, a]$, по оси y – $[0, b]$, по оси z – $[0, h(x, y)]$. Математическая модель сводится к дифференциальному уравнению в частных производных эллиптического типа для поля давлений:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(h^3 \frac{\partial p}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(h^3 \frac{\partial p}{\partial y} \right) = 0. \quad (26)$$

При нахождении решения сначала генерируется равномерно распределенная величина, затем по ней – нормально распределенная со следующими параметрами: максимальное $h(\max)$ и минимальное значение зазора $h(\min)$; математическое ожидание принимается равным среднему арифметическому значению зазора, а среднее квадратическое – $1/6$ от размаха. Решение уравнения для давления проводилось методом прогонки. Затем вычислялись частные производные давления по x и по y . Значения производных позволяют получить величины компонент скоростей.

$$V_x = \frac{1}{2\mu} \frac{\partial p}{\partial x} (z^2 - zh); V_y = \frac{1}{2\mu} \frac{\partial p}{\partial y} (z^2 - zh). \quad (27)$$

Расход жидкости подсчитывался путем интегрирования компоненты по оси y (левая и правая границы области $[0, b]$ считались непроницаемыми для жидкости). Область интегрирования представляет прямоугольник со сторонами $[0, a]$ и $[0, h(x, 0)]$.

$$Q = \int_0^a \int_0^h V_y dx dz \quad (28)$$

Величина утечек через уплотнение зависит от геометрических параметров распределения: при коэффициенте вариации величины зазора 17% ($h_{\max}=14$ мкм и $h_{\min}=2$ мкм), коэффициент вариации утечек 24%, асимметрия – 0,114 (ее среднеквадратичное отклонение – 0,405), эксцесс – 0,149 (его среднеквадратичное отклонение – 0,128). Таким образом, распределение утечек подчиняется нормальному закону распределения.

Представленная задача является иллюстрацией метода имитационного моделирования Монте-Карло, который широко используется для оценки влияния допусков на выходные параметры различных машин, в том числе энергетических.

Программа расчета реализована в нескольких вариантах для различных операционных систем.

									Лист
									82
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата					

2.6 Физические свойства граничных смазочных слоёв

Зависимость прочности на сдвиг от давления для граничных слоев стеариновой кислоты имеет аналогичный характер (рис. 17). Это следует из приведенных выше результатов измерений автора, а также из работ Бойда и Робертсона.

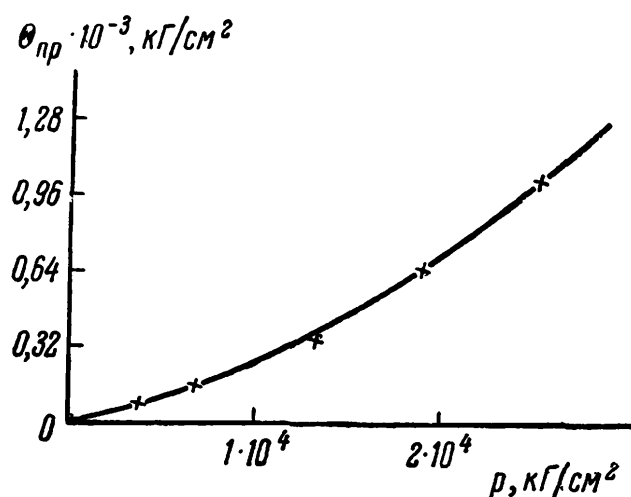


Рис 17. Зависимость напряжения сдвига от нагрузки для тонкого слоя твердой стеариновой кислоты.

Таким образом, следует принять, что сопротивление сдвигу граничных смазочных слоев высокомолекулярных жирных кислот, составляющих один из обычных материалов для присадок к смазкам, при увеличении давления весьма быстро возрастает. Рассматриваемая зависимость, несомненно, находится в прямой связи с наиболее ценным фрикционным свойством граничных слоев — их большой механической прочностью. В чем же могут заключаться физические причины такого рода изменения механических свойств граничных слоев под действием давления? Ввиду того, что эта зависимость наблюдалась в ряде экспериментов, когда выдавливание вещества было заведомо исключено, следует считать, что накладываемое на слой поперечное давление являлось для вещества слоя близким к всестороннему. В пользу такого заключения говорят также и полученные автором значения коэффициента Пуассона для граничных слоев высокомолекулярных жирных кислот, весьма близкие к $1/2$. Изменение физических и, в частности, механических свойств вещества при повышении всестороннего давления, изученное в работах Таммана, Бриджмена и др., тесно связано, как Рис. 17. Весьма вероятно, что под действием высоких давлений в граничном смазочном слое рассматриваемом как двумерный кристалл, происходит перестройка его молекулярной структуры с образованием более плотных упаковок. Но, кроме того, несомненно, меняется и структура цепных молекул, образующих слой; весьма вероятно, что происходит осевое сжатие цепей

за	счет	деформации	тетраэдрических	углов между атомами углерода.	Лист
				151000.2017.406.00 ПЗ	
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	84

2.7 Сдвиг и скольжение

При действии на граничный слой тангенциальных внешних сил, монотонно возрастающих от нуля, в граничном слое как упругом теле должна возникнуть упругая деформация сдвига, переходящая затем в пластическую деформацию (течение), которая должна была бы завершаться сдвиговым разрушением слоя. Экспериментальные данные, относящиеся к этому виду деформации граничных слоев, неполны; они указывают на существенные различия в свойствах моно- и мультимолекулярных (поликристаллических) слоев, на решающую роль, которую играют их структуры, и на весьма большое влияние поперечного давления, под которым находятся слои.

Сдвиг в граничном смазочном слое как упругая деформация скоса прямого угла до последнего времени никогда не являлся предметом экспериментальных исследований. Сведения о пластическом течении граничных слоев при сдвиге ограничиваются приведенными выше данными о пределе их текучести. Надо подчеркнуть, что вследствие исключительно высокой упругости на изгиб метиленовых цепей и возникновения при изгибе пространственных затруднений в граничных слоях малой толщины и кристаллически правильного строения сдвиг в чистом виде как упругую монотонную деформацию наблюдать не удается.

В связи с этим можно считать, что в подобных условиях величина предварительного смещения чрезвычайно мала. В таких слоях, как показала недавно в лаборатории автора Л. В. Панова, сдвиг имеет трансляционный скачкообразный характер. Разрушение граничных слоев при сдвиге в прямом смысле слова «разрушение» наблюдается лишь в случае слоев большой толщины поликристаллического строения, в условиях, следовательно, перехода от граничного состояния слоя к объемному. Во всех случаях наличия единых плоскостей скольжения (монокристаллическая подкладка или образование этих плоскостей в мультимолекулярных поликристаллических слоях) пластическое течение в большей или меньшей степени облегчено и переходит в скольжение (трансляцию): граничный слой разделяется на две части, скользящие одна относительно другой. Возникновение такого процесса (характеризуемого весьма малым сопротивлением скольжению) является специфическим свойством граничных слоев.

Так как в идеальных условиях при скольжении граничных кристаллических решеток структура слоя обладает трансляционной воспроизводимостью, а энергия взаимодействия обеих частей граничного слоя изменяется закономерно периодически, то можно сделать вывод (в указанном выше смысле) о «неразрушимости» граничного слоя при сдвиге. Любую циклическую систему скольжения (например, подшипники скольжения) в указанных условиях можно рассматривать с точки зрения этой идеальной схемы.

Опыт показывает, что сопротивление скольжению граничных слоев, т. е. сила граничного трения, может изменяться в очень широких пределах. При прочих равных условиях это прежде всего определяется величиной внешнего

давления. Возможный механизм скольжения граничных слоев рассматривается

ниже. Здесь мы лишь отметим, что масштаб изменения граничного трения

2.8 Утечки жидкости в узлах гидростатических машин и устройств

Во многих гидравлических машинах и механизмах конструктивно необходимы малые зазоры, без которых невозможна нормальная работа гидромашин. Например, в поршневых парах объёмных гидромашин, зазор в поршневой паре должен составлять несколько микрон. Однако наличие зазора ведет к неизбежным утечкам рабочей жидкости, что сказывается на важных эксплуатационных характеристиках гидромашин.

Расчет течения рабочей жидкости, в частности, утечек, при малых величинах зазоров поршневых пар гидростатических машин и устройств основан на закономерности классической ньютоновской гидродинамики, причем полагается, что закономерность течения жидкости в большом канале и зазоре одна и та же. Однако экспериментальный материал показывает, что течение жидкости в малых зазорах обладает качественным своеобразием и может существенно отличаться от обычного.

При сравнительно высоких давлениях основная масса жидкости в таких зазорах находится в обычном, статически неупорядоченном состоянии. Электрические дальнедействующие силы металлических поверхностей поршневой пары на фоне интенсивного теплового движения молекул не оказывают заметного упорядочивающего влияния на основную массу жидкости или оказывают такое влияние, только на несколько молекулярных слоев жидкости.

При определенных, достаточно высоких давлениях в тонких слоях жидкости, ограниченных неподвижными металлическими поверхностями поршневой пары, по-видимому, происходят структурные изменения типа фазового перехода 2 рода, обычное статически неупорядоченное состояние жидкости под действием электрических сил поверхности при высоких давлениях сменяются упорядоченным, структурированным во всем объеме зазора или в значительной его части.

Это фазовое или предфазовое превращение приводит к резкому (почти скачкообразному) изменению реологических свойств жидкости в зазоре, в результате резко уменьшаются утечки жидкости.

При увеличении зазора фазовый переход происходит при более высоких значениях давления. При достаточно большой величине зазора подобное явление может не наблюдаться, так как глубина проникновения в жидкость дальнедействующих сил поверхности имеет некоторый предел.

Осциллирующее движения штока приводит к разрушению упорядоченных надмолекулярных структур. Состояние жидкости в зазоре поршневой пары приближается к статически неупорядоченному обычному состоянию жидкости. В этом случае течение жидкости в радиальном зазоре поршневой пары удовлетворительно согласуется с закономерностями классической ньютоновской гидродинамики. В частности, экспериментальная зависимость величины утечек жидкости от давления при осциллирующем движении штока хорошо совпадает с теоретической зависимостью, основанной на решении уравнения Навье-Стокса.

Обнаруженная особенность течения жидкости в малых зазорах поршневых

пар	и	предложенное	объяснение	этому	согласуются	с	современными	данными
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата				89
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата				90

представлением о граничном мультимолекулярном слое жидкости на твёрдой металлической поверхности.

Обнаруженное явление резкого уменьшения утечек и увеличения потребляемой мощности на преодоление трения в плунжерных или золотниковых парах необходимо учитывать при проектировании современных гидромашин и гидростатических устройств, работающих при относительно высоких давлениях жидкости.

3. ПОДХОДЫ К ИССЛЕДОВАНИЮ

3.1 Процессы полимеризации в зазорах

На сегодняшний день принято считать, что 70–80 % выходов из строя гидравлических систем и до 90 % поломок подшипников вызваны загрязненностью рабочей среды. Как правило, в качестве загрязнителя рассматривают инородные частицы, а также нерастворимые продукты износа проточной части гидравлической системы окисления гидравлического масла [1].

В то же время возможные обратимые и необратимые процессы полимеризации рабочей среды в зазорах пар трения гидравлических приводов высокого давления игнорируются, хотя исследования Е.В. Золотых, проведенные ВНИИФТРИ, показали скачкообразное увеличение вязкости ПФМС-2 при температуре 20 °С и давлении 200 МПа [2]. Наблюдалось аналогичное поведение ПФМС-4 и наличие резкого скачка с перегибом характеристики вязкости при той же температуре, но при давлениях несколько ниже 100 МПа, в больших объемах. МС-20 при аналогичной температуре имеет точку структурного перехода при давлении 260 МПа. Исследования А.С. Ахматова [3] и Б.И. Ершова [4] указывают на наличие физико-химических эффектов, возникающих в пограничных слоях при давлениях гораздо более низких, чем давления фазовых переходов в больших объемах тех же рабочих сред. Некоторые применяемые смазки представляют собой раствор малой концентрации жирных кислот в неполярной среде (мас-ле), а исследования А.С. Ахматова показали, что при постепенном по-вышении давления внезапно происходит перестройка в структуре граничных слоев стеариновой кислоты, приводящая к более высокой упругости образца при давлениях значительно ниже давлений структурных переходов в больших объемах, исследования проводились методом Блуджет–Ленгмюра [3].

Исходя из выше изложенного целью проведенного исследования является изучение механизма структурного перехода углеводородных сред в малых зазорах элементов гидравлических систем и проверка наличия вклада данных эффектов в увеличение усилий, требуемых на перемещение золотников. В связи с тенденцией уменьшения размеров зазоров в элементах золотниковых пар изучение физико-химических процессов, протекающих в приграничных зонах поверхностей, становится крайне актуальным.

Очевидно, что на надежность гидравлической системы влияет не только полное заклинивание пар трения, но и возрастание усилия страгивания, приводящее к снижению быстродействия привода. Как правило, возрастание усилия страгивания золотника гидравлического распределителя связывают:

- с действием высокого давления в силовых линиях, создаваемого источником давления и приводящего к повышению концентрации частиц износа в зазорах золотников;
- воздействием сил сухого трения золотника на корпус в момент его страгивания;
- остаточной намагниченностью якоря электромеханического преобразователя в магнитных полях управляющих электромагнитов.

В последние десятилетия в автоматизированных системах широко используются гидравлические аппараты высокого класса точности, зазоры,

зазор между золотником и корпусом не превышал 5–10 мкм [5]. Использование подобных высокопрецизионных механических элементов в гидравлических аппаратах не только предъявляет повышенные требования к начальной чистоте рабочих жидкостей и к конструкциям, применяемым в подобных системах устройств фильтрации, но и создает условия для протекания ряда аномальных физико-химических процессов в рабочей среде. Принимая во внимание условия эксплуатации гидравлических масел в приводах, а именно: высокие рабочие давления; существенные динамические нагрузки, приводящие к механической деструкции молекул; значительные тепловыделения в прецизионных парах трения и минимально возможные зазоры между подвижными элементами, размеры которых зачастую не намного больше размеров молекул веществ, входящих в состав рабочей среды, а также многокомпонентный углеводородный состав данной рабочей среды, – целесообразно предположить наличие предпосылок для возникновения различных химических реакций, часть из которых обратима.

Широко известно о возможности протекания фазовых переходов в углеводородных средах при их эксплуатации в гидравлических приводах высокого давления. При этом наличие фазовых переходов отслеживается по факту возникновения нерастворимых частиц или образования структур, приводящих к залипанию пар трения и зарастиванию рабочих отверстий.

Нерастворимые частицы загрязнителя, находящиеся в рабочей жидкости гидравлических систем, отличаются как по своему составу, так и по размерам, поэтому различаются и степени выраженности их влияния на работоспособность гидравлического оборудования. Аналогичными различиями состава и размера обладают и временные полимерные структуры, возникающие в зазорах прецизионных пар трения, следовательно, и их влияние на рабочие характеристики гидравлической системы также различно. Подобные временные полимерные структуры могут образовываться в результате полимеризации или поликонденсации. Установлено, что процессы поликонденсации и полимеризации могут протекать обратимо или необратимо в зависимости от условий реакции и природы мономеров. Причем обратимость процесса поликонденсации обусловлена прежде всего образованием побочных низкомолекулярных продуктов реакции: воды, аммиака, спирта, хлористого водорода и т.д., но при процессе обратимой полимеризации побочные продукты не образуются [6].

Очевидно, что рабочие нагрузки, которым подвергается гидравлическая жидкость, являются благоприятными условиями для возникновения процессов полимеризации рабочей среды, в том числе и для обратимых процессов полимеризации и поликонденсации. Также очевидно, что наиболее экстремальным динамическим и термическим нагрузкам рабочая среда подвергается в зазорах между подвижными элементами, а высокие рабочие давления потенцируют данные процессы, повышая вероятность их возникновения, поэтому стоит рассматривать подобные явления как локальные аномалии изменения состава и свойств рабочей среды.

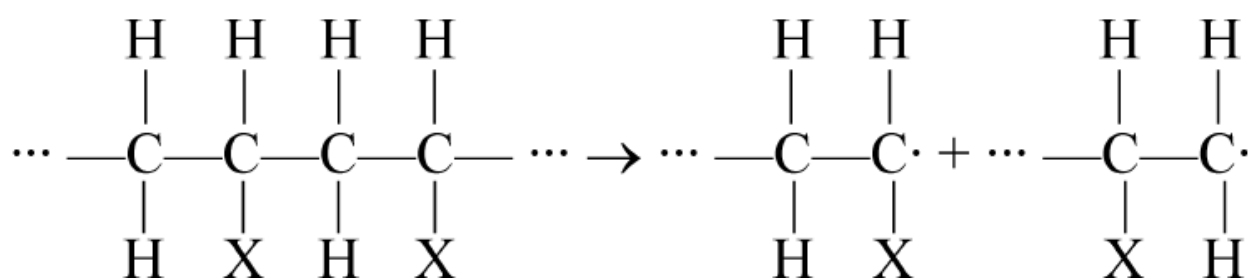
Рабочая среда гидравлического привода по своему химическому составу представляет собой многокомпонентный раствор углеводородных соединений, а в многокомпонентных углеводородных системах происходят сложные реакции, в которых могут одновременно протекать по несколько параллельных и последовательных реакций, причем обратимые реакции могут одновременно протекать в прямом и обратном направлении.

Известно, что обратимость процессов присутствует при ионной полимеризации и поликонденсации углеводородных сред, механизмы данных процессов базируются на равновесном молекулярно-массовом распределении, что соответствует минимуму химического потенциала полимеров в определенных условиях [6], например в условиях высоких рабочих давлений гидравлических приводов и их последующей деполимеризации при снятии давления.

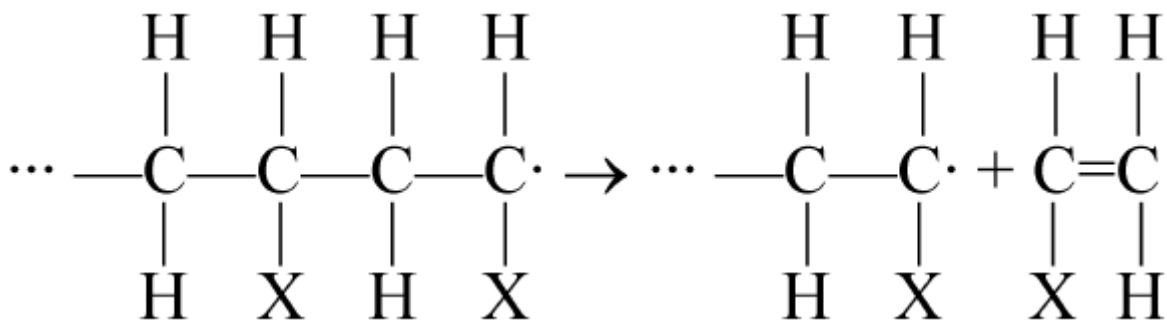
При равновесных молекулярно-массовых распределениях ожидается, что полученная полимерная форма вещества распадется целиком или частично на составные формы меньшего молекулярного веса, из которых она была образована, и что с ростом молекулярного веса прочность полимерных соединений должна резко падать [6, 7]. Следовательно, при достижении полимерным соединением значительной молекулярной массы, в условиях динамических нагрузок и снижения рабочего давления системы, должна повышаться вероятность обратимости процесса образования полимерной структуры. Причем полимерные соединения, полученные в результате поликонденсации, как правило, разлагаются по закону случая, с образованием соединений, которые не всегда являются исходными мономерами, что приводит к изменению химического состава рабочей среды [7].

При процессе полимеризации полимеры образуются за счет соединения большого числа молекул мономера между собой, следовательно, продукт реакции полимеризации – полимер и исходные вещества – мономеры находятся друг с другом в определенной генетической связи, а элементарный состав мономеров и продукта их полимеризации идентичен. Исходя из этого полимер может быть превращен в мономер посредством деполимеризации, но возможность протекания данного обратного процесса зависит от индивидуальных особенностей строения полимера и его термической устойчивости, а также возможности протекания при процессе деполимеризации побочных превращений. Полимеры, полученные в результате процесса полимеризации и имеющие способность к деполимеризации, разлагаются, как правило, по механизму обратимой полимеризации. Рассмотрим стадии разложения полимера, полученного в результате полимеризации [6]:

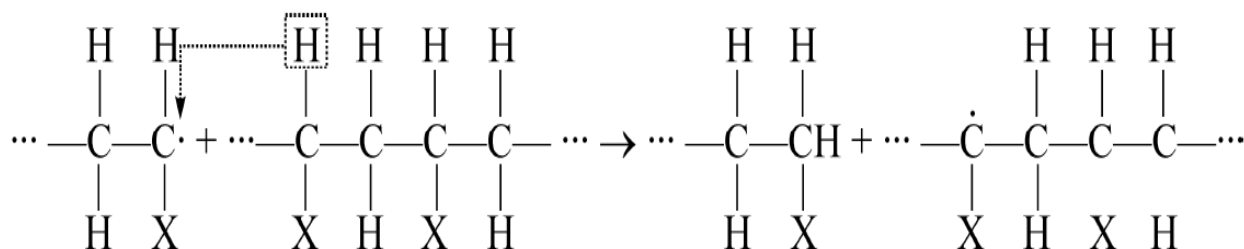
– Инициирование



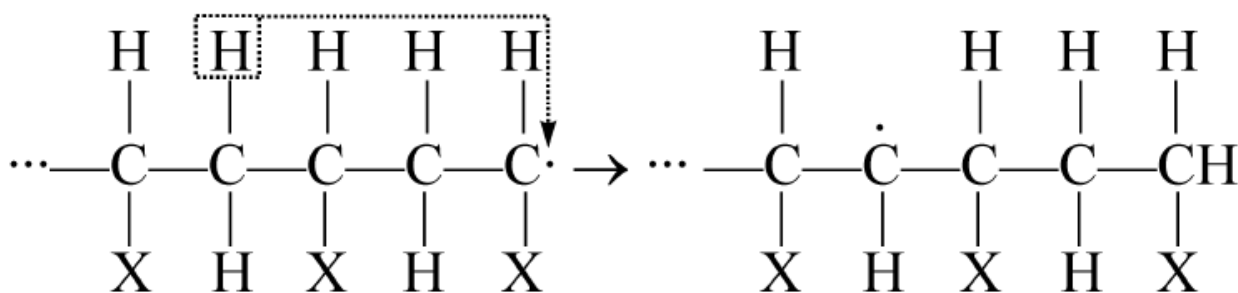
– Рост цепи, первичные радикалы



– Межмолекулярная перегруппировка



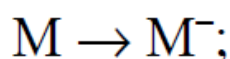
– Внутримолекулярная перегруппировка



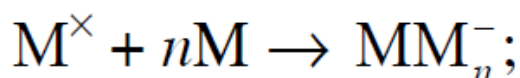
По своей сути процесс полимеризации является частным случаем реакции присоединения, когда большое число одинаковых или разных молекул мономеров присоединяются друг к другу. Процессы полимеризации в рабочей среде многокомпонентного углеводородного состава можно разделить на цепной и ступенчатый синтез полимеров [7].

Цепной процесс полимеризации состоит из трех элементарных процессов:

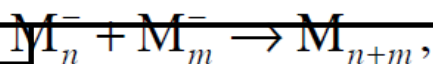
1) образования активного центра



2) роста цепи



3) обрыва цепи



151000.2017.406.00 ПЗ

где М – мономер; М– – активная молекула.

Ступенчатые процессы полимеризации значительно отличаются от цепных процессов полимеризации. Ступенчатый процесс полимеризации является процессом взаимодействия функциональных групп и молекул мономера и протекает поэтапно с образованием димеров, тримеров, тетрамеров и последующих полимергомологов. При ступенчатых процессах полимеризации промежуточные продукты реакции устойчивые, стабильные молекулярные продукты, а при цепных процессах полимеризации промежуточные продукты реакции неустойчивые: свободные радикалы и ионы с малым временем жизни. Поскольку после каждого присоединения функциональных групп к цепи растущая цепь полимера остается устойчивым молекулярным соединением, а сам процесс образования полимера протекает поэтапно, с постепенным увеличением молекулярной массы, следовательно, ступенчатый процесс полимеризации протекает по реакциям концевых функциональных групп молекул мономеров или олигомеров. В зависимости от числа функциональных групп в исходных молекулах, от двух и более, могут образовываться линейные, разветвленные или сетчатые молекулярные структуры конечных продуктов ступенчатой полимеризации [7, 8].

Еще одно характерное отличие цепных процессов полимеризации от ступенчатых заключается в том, что изменение молекулярной массы полимеров при ступенчатом процессе является постепенным и ее рост происходит по мере превращения реагентов. В связи с этим размеры молекул полимеров при ступенчатом процессе изменяются во времени, а при цепном процессе полимеризации образование конечных по размеру макромолекул полимеров происходит практически мгновенно и их размеры остаются неизменными во времени. Но превращения реагентов в ступенчатых процессах полимеризации протекают с достаточно высокой скоростью, так как исходные мономеры быстро расходуются на образование димеров, тримеров, тетрамеров и т.д. На каждом этапе ступенчатого процесса полимеризации образуются молекулы, сохраняющие способность в данных условиях вступать в реакцию дальнейшего присоединения функциональных групп, но в отличие от реакции поликонденсации при ступенчатой полимеризации не происходит образования побочных продуктов, а процесс останавливается, когда система становится равновесной [8].

Вообще структурные изменения являются обратимым процессом, при котором одновременно могут протекать как механизмы присоединения молекул мономера к активному центру, так и механизмы отщепления мономера от него, что можно утверждать, основываясь на следующих фактах:

- Доказано, что процессы полимеризации и деполимеризации могут быть вызваны при помощи одних и тех же методов инициирования [3, 7].
- В некоторых химических системах полимеризация может протекать только до определенной глубины превращения мономера [5].
- В случае проведения полимеризации при достаточно высоких температурах константа скорости роста цепи с повышением температуры реакции начинает падать, стремясь к нулю [5].

Направление протекания реакции при заданных условиях определяется термодинамическими характеристиками компонентов системы, а реакция будет

протекать в сторону уменьшения свободной энергии системы, стремясь

151000.2017.406.00 ПЗ

Лист

96

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата
------	------	----------	---------	------

равновесному состоянию, которое соответствует состоянию минимума свободной энергии. Скорости протекания процессов полимеризации и деполимеризации будут определяться кинетическими факторами: реакционной способностью активных центров, концентрацией реагентов, наличием или отсутствием стерических затруднений. В целом, так как в идеале процесс полимеризации – обратимый процесс, полимеризация и деполимеризация являются не самостоятельными процессами, а всего лишь частями одного сложного процесса [3–5].

Учитывая наличие в составе гидравлических масел ароматических и прочих циклических соединений [9], необходимо отметить, что независимо от механизма инициирования ионная полимеризация циклических соединений является обратимым процессом, поэтому в рабочих средах, в состав которых входят подобные соединения, возможно возникновение временных полимерных структур, в условиях роста рабочего давления и интенсивности динамических нагрузок.

Естественно, что многокомпонентный углеводородный состав гидравлических масел создает предпосылки для протекания в их объеме совместно с процессами полимеризации или независимо от них процессов поликонденсации.

В химической теории процесс поликонденсации принято считать частным случаем реакции замещения, в которой оба реагирующих компонента должны являться не менее чем бифункциональными веществами. Сам процесс поликонденсации, в результате которого образуются цепи полимеров, идет ступенчато и основан на обратимых бимолекулярных реакциях обмена, в которых обратной реакцией является процесс химической деструкции. Для протекания данных процессов требуется, чтобы исходное вещество и продукты реакции находились в особо активном состоянии, поэтому их инициация происходит при условиях повышенных температур и давлений или в присутствии катализаторов [8]. Процессы поликонденсации свойственны предельным органическим соединениям, имеющим в своей структуре особо активные функциональные группы атомов, к ним относятся, например, такие полярные группы, входящие в состав компонентов рабочих жидкостей, как: –ОН, –СНО, –С1, –СООН, –Br, –NO₂. Данные полярные группы способны вступать в обменное взаимодействие с выделением простейших продуктов реакций [9]. При поликонденсации рост макромолекулы, в теории, прекращается только после того, как прореагируют все функциональные группы всех мономеров, а также всех промежуточных продуктов реакции. В результате этого образуется одна макромолекулярная структура, но по факту в полученной полимерной структуре присутствует выраженная молекулярная полидисперсность и значительный объем поликонденсата, состоящего из молекул, отличающихся друг от друга по степени полимеризации. Необходимо отметить и то, что средний молекулярный вес линейных полимерных структур, образованных при самых благоприятных условиях протекания поликонденсации, как правило, намного ниже молекулярного веса линейных полимеров, образующихся при полимеризации. Подобное явление можно объяснить течением ряда побочных химических процессов и ростом числа пространственных затруднений по мере увеличения молекулярной массы полимерной структуры, в результате чего процесс

поликонденсации останавливается, не протекая до конца [3–8]. Также в усло

151000.2017.406.00 ПЗ

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	Всего
					97

динамических нагрузок, оказываемых на молекулы рабочих жидкостей, образующиеся в процессе роста цепи подвержены механической или термической деструкции, что увеличивает вероятность обрыва цепи при процессе поликонденсации.

В случае присутствия в рабочей среде линейных молекул с функциональностью более двух и их участия в процессе поликонденсации, совместно с мономерами, которые по своей структуре способны производить линейный полимер, могут образовываться линейные сшитые пространственные полимерные структуры, подобные сшитым полимерным структурам, получающимся в процессе полимеризации. Данным полимерным соединениям свойственна линейная структура макромолекул, но с более или менее густой сшивкой между цепями [10]. В случае отсутствия в рабочей среде молекул компонентов, имеющих линейные структуры с соответствующей минимальной длиной цепи (но один из имеющихся компонентов имеет функциональность более 2), в результате реакции поликонденсации образуются пространственные полимерные соединения не с линейной-сетчатой, а с глобулярной структурой [9]. Вообще реакции образования поперечных химических связей между макромолекулами, которые приводят к получению полимеров пространственного строения и увеличению степени полимеризации полимера, называют реакциями сшивания.

Реакции сшивания могут протекать в процессе образования новых полимерных структур, а также у уже существующих линейных полимеров, при этом сшивание полимерных цепей приводит к получению нерастворимых и неплавких полимерных структур. Хотя при небольшом количестве поперечных связей образуется редкая сетка и получаются мягкие эластичные полимерные соединения, с ростом числа мостиковых связей жесткость полимерного материала увеличивается, поэтому образование очень частой сетки приводит к получению структур, обладающих значительной твердостью [10]. Поперечные химические связи в полимерах, присутствующих в гидравлических маслах, могут образовываться и непосредственно между атомами углерода соседних макромолекул, без участия каких-либо веществ или при содействии различных химических веществ, находящихся в углеводородном растворе, например серы.

Вообще сшивка макромолекул происходит в случаях:

- взаимодействия функциональных групп или атомов различных макромолекул;
- воздействия на линейные полимеры сшивающих агентов – определенных низкомолекулярных соединений.

Причем в результате взаимодействия функциональных групп или атомов у различных макромолекул образуется достаточно малое число мостиков, а сам процесс сшивки сопровождается побочными реакциями деструкции [10]. Очевидно, что причиной образования сшивок в рабочей среде зачастую являются присадки, вводимые в гидравлические масла для улучшения их реологических характеристик.

3.2 Система контроля физико химического состояния жидкости

Одной из проблем возникающих при исследованиях состояний рабочих сред

является различное поведение среды в больших объемах и малых зазорах,	15500000007740060001B3				
правильно в больших объемах жидкость переходит в твердое состояние	998				
Изм.	Испит	№ докум.	Подпись	Дата	

мгновенно с образованием аморфных структур иначе именуемых аморфные стекла. При стекловании значительно возрастает вязкость жидкости, что уменьшает подвижность молекул и в ряде случаев может препятствовать в образовании кристаллической решетки. При этом необходимо учитывать, что для процесса стеклования характерен определенный интервал давлений соответствующий фиксированной температуре. Анализируя данные экспериментальных исследования [Зацепин] можно отметить, что нет четкого понимания при какой вязкости вещество следует считать твердым, обычно принимается значение динамической вязкости более чем 10^4 Па·сек. В этих условиях уже невозможно определять вязкость жидкости методом «катящегося шарика» в капелярных вязкозиметрах в этих условиях наблюдается потеря чувствительности систем контроля давления (манганиновые манометры могут выходить из строя). Ротационный вязкозиметр при вязкости 10^3 Па·сек блокирует движение подвижного элемента. Учитывая то, что все выше перечисленные приборы позволяют получить сведения об объемной вязкости и не пригодны для определения локальной вязкости малых зазорах. В то же время метод определения давления физико-химического превращений пригодный для исследования поведений жидкости в зазорах от 10 мк был предложен Атановым Ю.А.. Сущность метода заключается в пропорциональности вязкости времени диэлектрической релаксации.

$$\tau = \frac{4\pi R^3}{kT} \eta, \quad (29)$$

где k – постоянная Больцмана;

R – радиус молекулы.

При дальнейшем подстановки значений $T=300\text{K}$, $R=10^{-10}\text{м}$, $\eta=10^4$ Па·сек получаем значение $\tau \sim 10^{-4}$ сек. Что действительно соответствует переходу поляризованной системы в неполяризованное состояние.

$$\tau = \frac{1}{2\pi\nu\tau} \sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon_{\infty}}}, \quad (30)$$

где ϵ - статическая диэлектрическая проницаемость;

ϵ_{∞} - неполярная часть диэлектрической проницаемости;

ν - частота внешнего электрического поля соответствующая максимуму тангенса угла наклона диэлектрических потерь.

Данный метод даёт хорошие результаты для полярных жидкостей, хотя пригоден и для неполярных, при наличии в последних полярных присадок. Поскольку большинство применяемых рабочих жидкостей содержит пакеты, как правило полярных присадок, то метод весьма актуален. Для кристаллизующихся жидкостей, по мнению Золотых Е.В. весьма перспективен метод замера электрического сопротивления, резкий рост, для ряда эмульсолов соответствует давлению затвердевания.

Рассматривая оборудования для исследования диэлектрических характеристик, следует отметить что это как правило цилиндрические

конденсаторы с достаточно	большой величиной зазора между обкладками	лист
(обычно зазор имел порядок нескольких	151000.2017.406.00 ПЗ	100
Изм.	Лист	№ докум.
Подпись	Дата	

в измерительную ячейку, где создавалось избыточное давление. Для исследования поведения жидкости в зазоре был использован плоский конденсатор, в качестве электродов использовались шлифованные пластины из стали ХВГ разделённые на 10% своей длины фторопластовой плёнкой имеющей толщину 10 мк, остальная часть зазора заполнялась исследуемой средой. Удерживающие обоймы также изготавливались из фторопласта ф-4. Замеры осуществлялись в диапазоне низких до 500 Гц частотах.

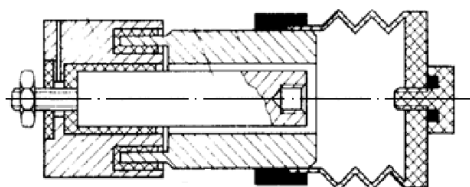


Рис 18. Измерительный конденсатор с цилиндрическим зазором

3.3 Состояние жидкости в зазоре

Многокомпонентные гидравлические масла включают в себя различные углеводородные соединения, обладающие разной молекулярной массой, низкомолекулярная часть которых выступает в роли жидкости носителя и своеобразной смазки для высокомолекулярных соединений, размеры молекул которых зачастую не намного меньше или даже равны размерам зазоров между прецизионными парами трения. Попадание подобных высокомолекулярных частиц совместно с потоком низкомолекулярных соединений в зазоры, например золотниковых пар, и по следующему вытеснение из зазора низкомолекулярных соединений под действием сдвиговых напряжений, образующихся при перемещениях золотника, сопровождается дальнейшим накоплением в зазоре высокомолекулярных соединений, размеры которых близки к размерам самого рабочего зазора золотниковой пары. При накоплении данных высокомолекулярных соединений в рабочем зазоре возможно, в случае резкого скачка давления, образование из них временных или даже постоянных

полимерных структур, что приведет к залипанию или заклиниванию	151000201740600 ПЗ	107
золотниковой пары. Так, при изучении в зазоре гидравлических		
Изм.	Лист	№ докум.
Подпись	Дата	

аппаратов [4] были получены экспериментальные данные, приведенные на рис. 19.

ΔQ , мм³/с

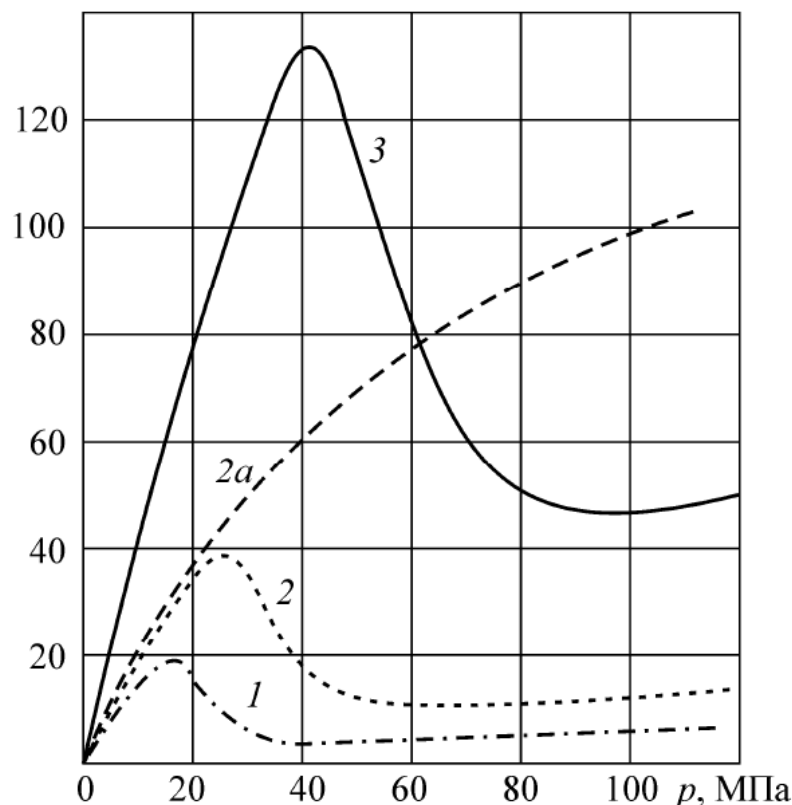


Рис. 19. Изменение величины утечек рабочей жидкости в зависимости от давления в статических условиях при радиальных зазорах 11 (1), 13 (2), 19 (3) мкм; 2а – теоретическая зависимость утечек от давления при зазоре 13 мкм; данные Б.И. Ершова [4]

Реакции полимеризации в силовых полях, в том числе и механических, довольно широко распространены в процессе эксплуатации гидравлических систем высокого давления [11]. Рассмотрим влияние высоких давлений на течение процессов образования полимерных структур в рабочей среде гидравлических приводов. Вообще основным требованием для инициации химических превращений является возникновение необходимого условия для перераспределения электронной плотности столкнувшихся частиц. Причем инициация химической реакции требует передачи количества энергии, достаточного для образования или разрушения химической связи [12], как правило, независимо от природы источника данной энергии. Известно, что при помощи изменений давления возможно смещение равновесия в химической системе, т.е. и потенцирование протекающих процессов или изменение их направления течения.

Однако, как известно, динамическая вязкость среды численно связана с плотностью коэффициентом кинематической вязкости согласно выражению $\eta = \vartheta\rho$ [11].

Таким образом, очевидно, что при возникновении вязкостных аномалий в среде, наличие которых подтверждено в результате множественных независимых

эффект вероятней всего не связан с линейными размерами образующихся в рабочей среде молекулярных структур, как следует из существующих в химии методов расчета плотности полимерных структур [13], а является следствием дальнейших химических реакций, протекающих при росте давления в системе и приводящих к изменению качественного состава рабочей среды в пограничном слое.

Для подтверждения наличия данного эффекта проведем натурный эксперимент. Рассматривая конструкционные схемы установок исследователей, работавших в этом направлении [2–4], необходимо заметить, что в большинстве работ реализован перепад давления на золотниках, что не дает возможности полностью исключить движение в золотниковом зазоре частиц загрязнений. Кроме того, приведенные в работе [2] данные о распределении давления в зазоре плунжерной пары показали целесообразность помещения всей измерительной ячейки в полость высокого давления, что и было реализовано в нашей установке. Исследовалась плунжерная пара с наружным диаметром золотника 5,5 мм, длиной рабочей части 20 мм и зазором 15 мкм, с допуском на размер 4 мкм. В этих условиях статическое давление цией, не залитыми компаундом. Контроль положения плунжера реализован по схеме трехкатушечного индукционного датчика перемещения, катушки которого также имели открытую фторопластовую изоляцию. Для определения мощностной характеристики в цепь каждой из силовых катушек установлен токовый датчик ИС ACS712, модуль опроса датчика положения типа LS5-15/10-232-2-V-(12-24)-A. По значению токового сигнала, напряжения на катушке и положения сердечника производился расчет вебер-амперной характеристики, учет влияния зазора осуществлялся путем сравнения с характеристикой, полученной при установке вместо плунжера дистанционного стержня диаметром 3 мм и равной с плунжером длины. Рабочий ход плунжера не регулируется и составляет 3 мм, допускаемая частота перемещения 1–100 Гц. Поправка на изменение сопротивления обмотки вносилась по результатам статического нагружения. Оценка давления в контейнере осуществлялась манганиновыми манометрами, включенными по схеме моста сопротивлений, работающими с блоком преобразования на инструментальном усилителе НХ711. Измерительный модуль, помещаемый в предварительно заполненный жидкостью объем камеры высокого давления, имеет длину 130 мм и диаметр 28 мм. Зона токовыводов служит крышкой блока высокого давления.

Схема экспериментальной установки приведена на рис. 20. Установка состоит из управляющих магнитов 1, плунжера 2 и датчика положения 3.

										Лист
										102
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	151000.2017.406.00 ПЗ					

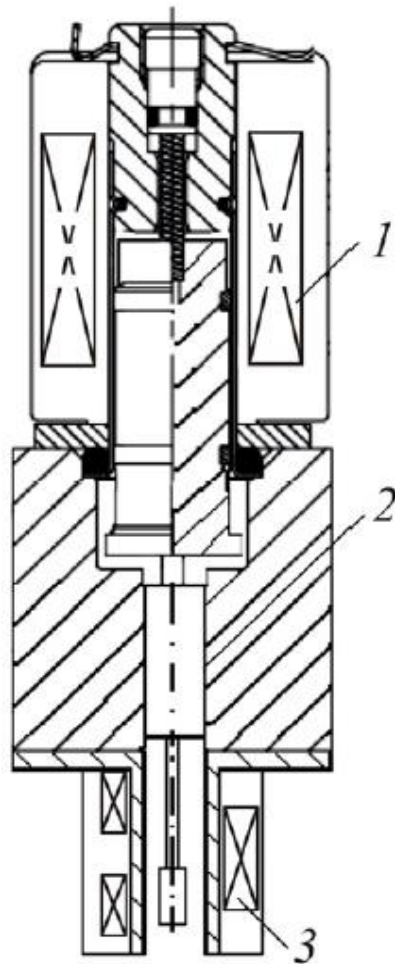


Рис. 20. Конструкция измерительного модуля

Данная конструкция измерительного модуля в сборке помещается в мультипликатор высокого давления (рис. 21).

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

151000.2017.406.00 ПЗ

Лист

104

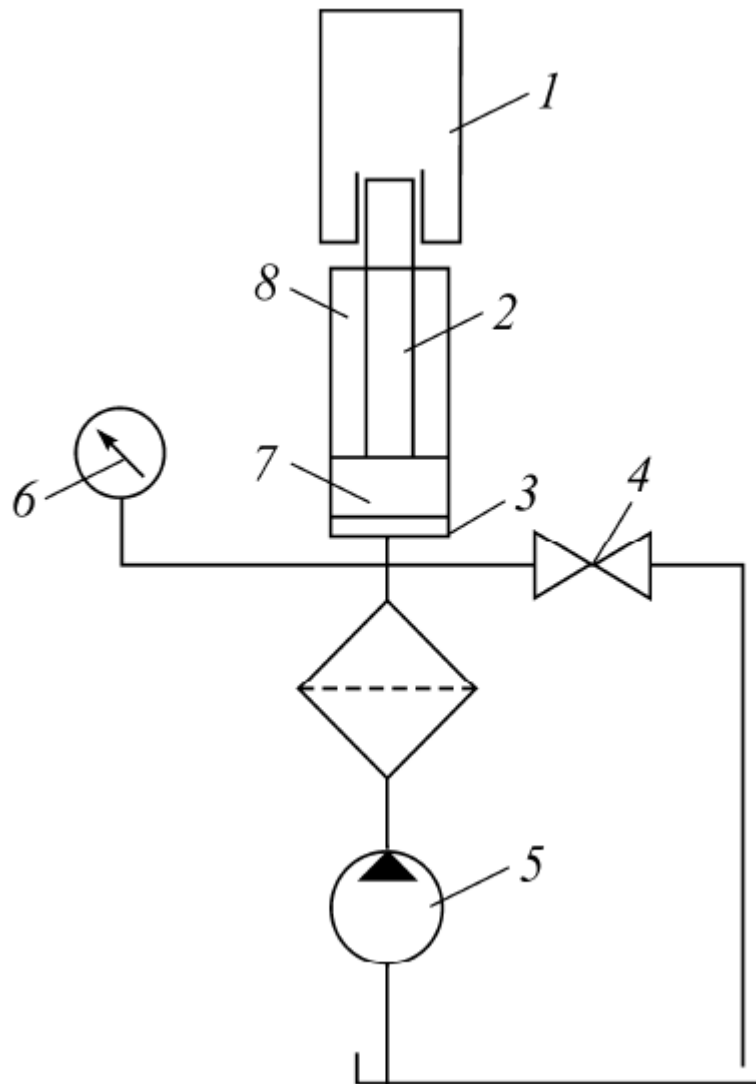


Рис. 21. Мультипликатор высокого давления

Мультипликатор высокого давления содержит: камеру высокого давления 1, плунжер 2, камеру низкого давления 3, запорный элемент 4, насос 5, манометр 6, поршень 7 и воздушную камеру 8. Оценка изменения вязкости рабочей среды в зазоре, с ростом давления в системе, производилась посредством измерения потребляемой электромагнитом мощности, требуемой для осуществления перемещения плунжера, а характер перемещения оценивался индукционным датчиком положения, жестко связанным с плунжером.

В качестве среды, заполняющей рабочий зазор пары трения, использовались образцы масел И-30 и АМГ, являющихся по своему химическому составу многокомпонентной углеводородной системой с комплексом неорганических присадок. Класс предварительной очистки 7 (по стандарту NAS) исключал наличие абразивного износа в исследуемом зазоре. На основании полученных экспериментальных данных построена графическая зависимость (рис. 22).

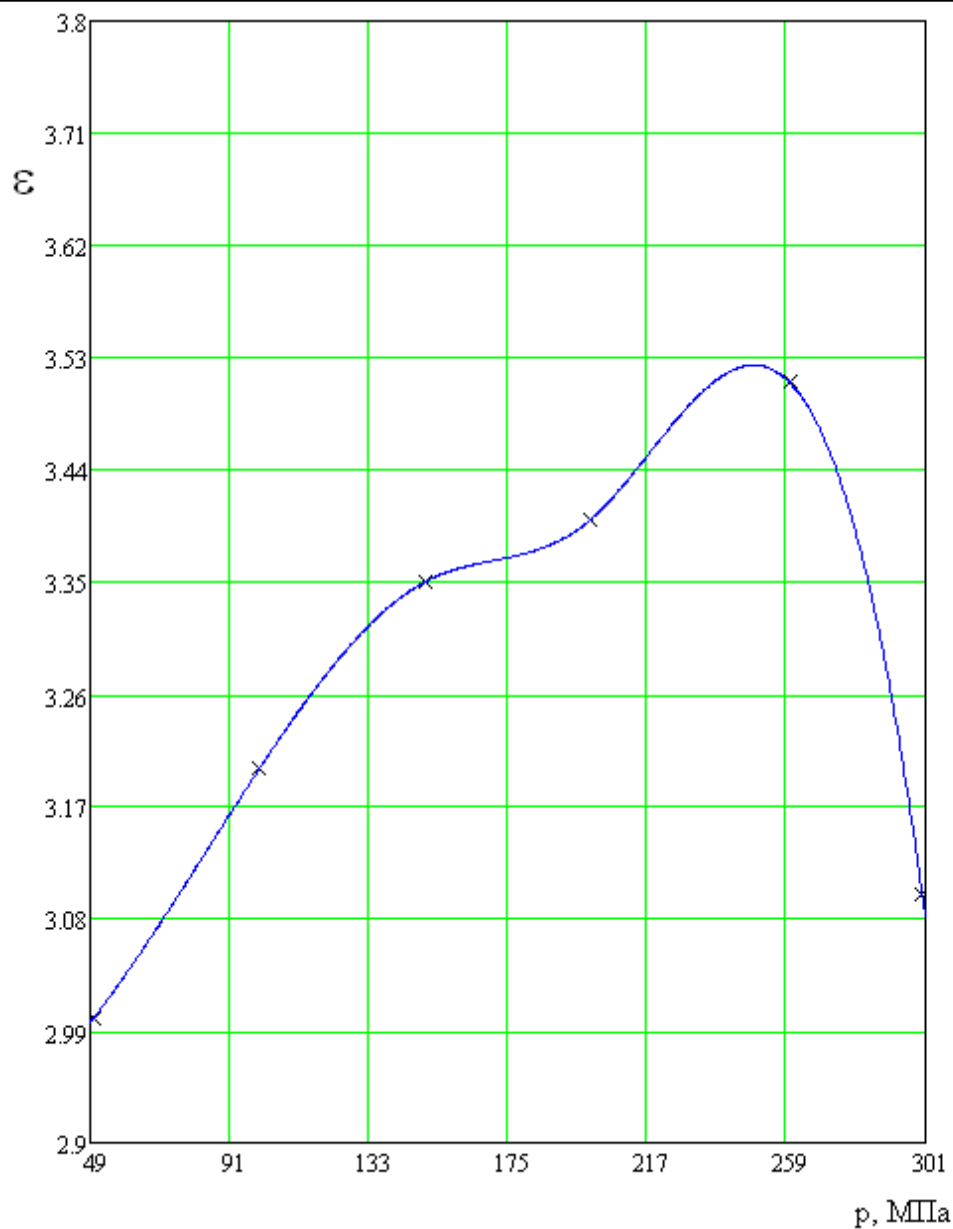


Рис 23. Диэлектрической проницаемость в объёме

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

151000.2017.406.00 ПЗ

Лист

106

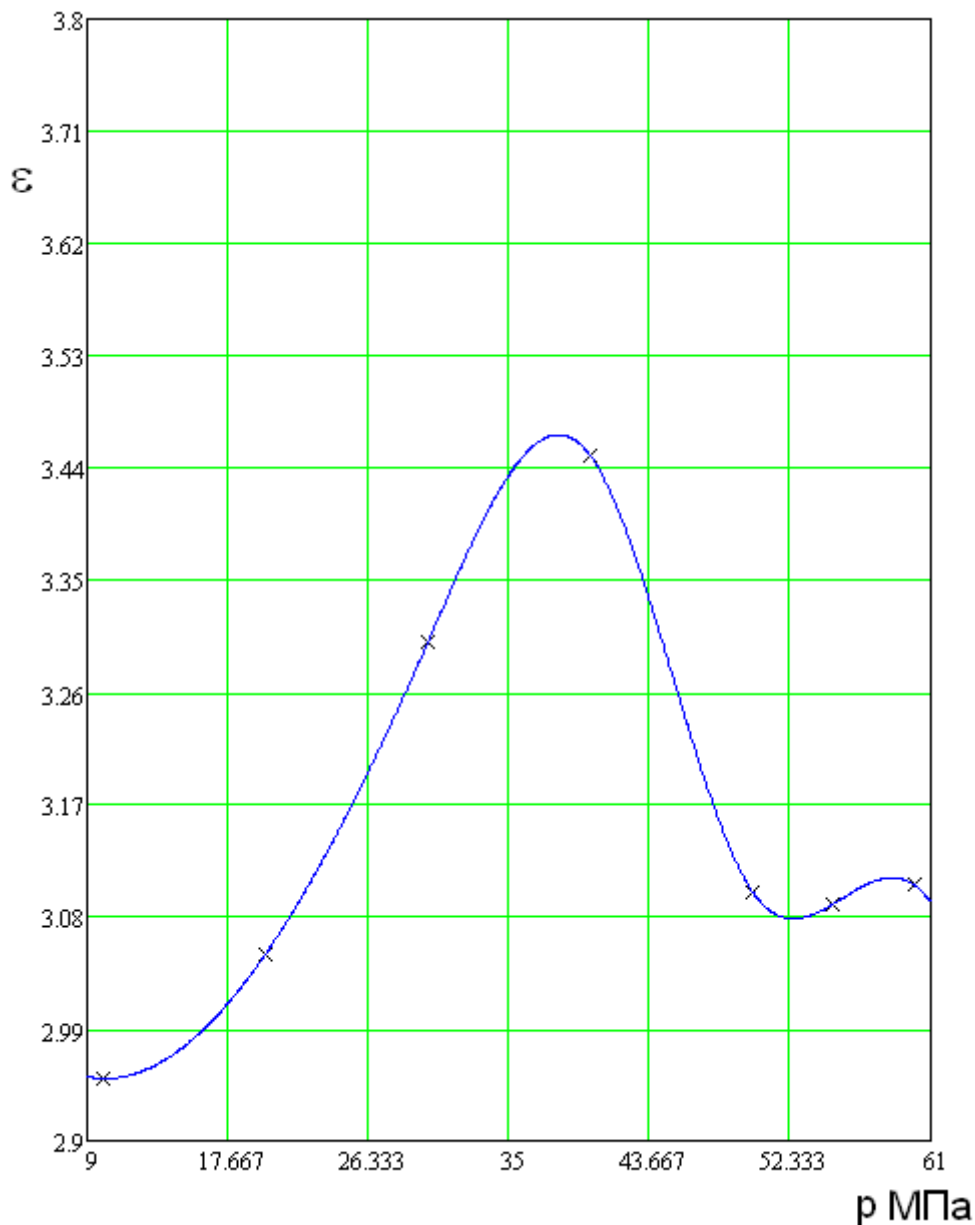


Рис 24. Диэлектрической проницаемость в зазоре 10 мк

Необходимо отметить что диэлектрической проницаемость в малом зазоре значительно зависела не только от давления но и от времени выдержки, данные приведены для времени выдержки 30 мин. Зона изменения проницаемости качественно совпадает с зоной возрастания трения в зазоре.

4. ВЫВОДЫ

Наиболее сложными и распространенными агрегатами топливных и гидравлических систем современных машин являются насосы с аппаратурой автоматического регулирования производительности, а также силовые гидравлические цилиндры и гидромоторы с элементами управления в виде регулирующих и распределительных устройств. Практика показывает, что работоспособность указанных агрегатов в значительной степени определяет надежность соответствующих систем и силовых установок. Несмотря на многообразие конструкций и специфические особенности функционирования, гидравлические агрегаты имеют общие элементы, работоспособностью которых определяется их надежность.

Статистика свидетельствует, что наибольшее число неисправностей агрегатов топливных и гидравлических систем связано с нарушением работоспособности прецизионных пар и элементов уплотнения. При этом большинство отказов, включая выход из строя гидроагрегатов, происходит вследствие неисправной работы регулирующих и распределительных устройств, а также плунжерных, поршневых и пластинчатых пар, выполняющих функции вытеснительных или силовых элементов насосов и гидромоторов.

Практически все отказы и неисправности прецизионных пар гидроприводов и агрегатов топливной аппаратуры двигателей вызываются повышенными, по сравнению с установленными техническими условиями, трением или утечками рабочей жидкости через зазоры между деталями, что, как правило, сопровождается повреждением или разрушением их поверхностей. При этом под повреждениями понимаются образующиеся в процессе работы прецизионной пары любые изменения микрогеометрии, повышающие шероховатость поверхности, и структурные изменения материала деталей.

Увеличение утечек рабочей жидкости через зазоры, вызываемое износом деталей золотниковых пар, происходит постепенно и связанные с этим отказы могут быть своевременно предупреждены. Отказы же, вызываемые повышением трения в золотниковых парах, имеют внезапный характер и являются более опасными по своим последствиям для работы гидравлических агрегатов.

Однако не всякое повреждение поверхностей деталей связано с повышением трения, способного вызвать хотя бы кратковременное нарушение работоспособности прецизионных пар. Практически на деталях каждой прецизионной пары топливно-гидравлических агрегатов, нормально отработавших гарантийный или межремонтный ресурс, при исследовании технического состояния выявляются различные повреждения рабочих (трущихся) поверхностей, особенно в виде царапин. При этом в агрегатах, поступающих для капитального ремонта и в большинстве без замечаний отработавших установленный срок, некоторые типы прецизионных пар отбраковывают в массовом количестве вследствие наличия на поверхностях повреждений, устранение которых из-за значительной глубины невозможно без изменения размеров деталей сверх допустимого предела.

Проведенные в нашей стране и за рубежом теоретические и

экспериментальные исследования	возможных причин нарушения стабильности	трения	в прецизионных парах	касающихся золотниковых	1571000200174006000633	1098
Изм.	Лист	Неодвум.	Подпись	Дата		

распределительных устройств и направлены на изучение гидравлического защемления, т. е. одностороннего прижатия деталей неуравновешенной радиальной силой вследствие неравномерного распределения давления жидкости в кольцевом зазоре, и возникновения гидродинамических реактивных сил [8, 52, 78], а также облитерации, т. е. зарастивания зазоров поляризованными молекулами рабочей жидкости и загрязняющими ее частицами. Эти вопросы изучались в фундаментальных работах Т. М. Башты и его учеников. Исследования загрязненности рабочей жидкости гидросистем и влияние ее на работоспособность агрегатов выполнены В. В. Антиповым [5], П. Н. Беляниным [9], А. А. Комаровым, Г. А. Никитиным [52], Ж. С. Черненко [9]. Результаты этих исследований создали необходимую научную основу для изучения влияния облитерации и гидравлического защемления на эксплуатационную надежность прецизионных пар гидравлических и топливных агрегатов.

Повышение трения в прецизионных парах вследствие гидравлического защемления и действия гидродинамических сил связано с геометрическими формами деталей, т. е. с их конструктивными особенностями, следовательно, должно проявляться при испытаниях и устраняться еще в условиях производства агрегатов. Облитерация зазоров в прецизионных парах только поляризованными молекулами топлив и рабочих жидкостей, применяемых в гидравлических системах машин, практически не может сопровождаться существенным повышением усилий сопротивления относительно перемещению деталей. Поэтому длительное время существовало мнение, что практически единственной причиной повышения трения, способного вызвать нарушение работоспособности прецизионных пар, является попадание в зазор твердых частиц.

Таким образом, фундаментальные исследования в области машиностроительной гидравлики, трения и изнашивания деталей машин создали необходимые предпосылки для изучения физической сущности причин отказов и неисправностей, роли и влияния конструктивно-технологических и эксплуатационных факторов на работоспособность, для выбора критериев и методов оценки надежности прецизионных пар гидравлических агрегатов.

Однако при изучении надежности специфических деталей, какими являются прецизионные пары гидравлических агрегатов, требуется творческий подход в вопросе применения к ним установившихся представлений о влиянии смазывающих сред, механических свойств материалов, шероховатости сопряженных поверхностей, скорости относительного перемещения и других факторов.

Кроме того, необходимо учитывать функциональную роль таких пар трения и особенности техники, гидравлические агрегаты которой изучаются.

Также, приведенная графическая зависимость (см. рис 22) показывает нелинейность изменения мощности, потребляемой системой для осуществления перемещения плунжера, с ростом давления в системе, иллюстрируя тем самым нелинейность изменения вязкости рабочей среды в зазоре. Причем аномального изменения вязкости в большом объеме этой же среды не зафиксировано. Из проведенного исследования становится очевидным, что игнорирование процессов полимеризации рабочей среды в пристеночной зоне зазоров золотников недопустимо, а наличие описанных эффектов значительно усложняет численное моделирование рабочих процессов гидравлических приводов высокого давления летательных аппаратов и расчет их оптимальных рабочих параметров.

151000.2017.406.00 ИБ

Лист

Эт

110

создает необходимость проведения натурного моделирования условий эксплуатации элементов гидравлических приводов и требует дальнейшего развития методов математического моделирования процессов полимеризации рабочих сред гидравлических систем высокого давления.

Течение жидкости в капиллярных щелях представляет практический интерес в связи с решением задач по уплотнениям гидравлических агрегатов, герметичность соединения подвижных пар которых часто обеспечивается выполнением гарантированного малого (микронного) зазора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Явление облитерации было довольно подробно изучено, и в результате исследований было обнаружено, что наиболее сильно облитерация проявляется при протекании минеральных масел. Помимо нарушения стабильности расхода жидкости через малые отверстия, значительно увеличиваются усилия, необходимые для перемещения сопрягаемых деталей.

Степень облитерации зависит от молекулярной структуры жидкости, причем это явление в большей степени проявляется в сложных, высокомолекулярных жидкостях типа масляной смеси на керосиновой основе, применяемой в силовых гидросистемах. Толщина адсорбционного слоя для жидкостей этого типа составляет несколько микрометров. Поэтому при течении через капилляры и малые зазоры этот слой может существенно уменьшить площадь поперечного сечения канала или даже полностью его перекрыть

С повышением температуры интенсивность адсорбции, а следовательно, и облитерации, понижается. Повышение перепада давления, под которым происходит движение жидкости через зазор или капилляр, наоборот, увеличивает степень облитерации.

Если одна из стенок, образующих зазор, приводится в движение, т.е. происходит сдвиг, то образованные адсорбционные слои разрушаются, облитерация устраняется и восстанавливается первоначальный расход жидкости через зазор. Однако для такого сдвига обычно требуется значительное усилие. В зазорах между подвижной и неподвижной стенками облитерации не происходит.

Для избегания облитерации каналов жиклеров и дросселей рекомендуется их отверстия выполнять не меньше 0,2—0,4 мм. Для устранения облитерации через дросселирующее отверстие пропускают стержень, перемещающийся возвратно-поступательно и обеспечивающий автоматическую прочистку отверстия (разрушение адсорбционного слоя).

									Лист
									111
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата					

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Гаркунов Д.Н. Триботехника (износ и безызносность) / Моск. сельскохоз. академия. – М., 2001. – 616 с.
2. Золотых Е.В. Исследования в области высоких давлений. – М.: Изд-во стандартов, 1987. – 303 с.
3. Ахматов А.С. Молекулярная физика граничного трения. – М.: Физматгиз, 1963. – 472 с.
4. Ершов Б.И. Утечки жидкости в узлах гидростатических машин и устройств // Вестник машиностроения. – 1987. – № 1. – С. 25–27.
5. Гаркунов Д.Н. Триботехника (конструирование, изготовление и эксплуатация машин) / Моск. сельскохоз. академия. – М., 2002. – 632 с.
6. Грасси Н. Химия процессов деструкции полимеров. – М.: Изд-во иностр. литературы, 1959. – 253 с.
7. Харитонов Ю.Я. Физическая химия. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2013. – 608 с.
8. Эрих В.Н. Химия и технология нефти и газа. – Л.: Химия, 1977. – 424 с.
9. Грасси Н., Скотт Дж. Деструкция и стабилизация полимеров: пер. с англ. – М.: Мир, 1988. – 246 с.
10. Ершов Ю.А. Коллоидная химия. Физическая химия дисперсных систем. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2013. – 352 с.
11. Скородумов В.Ф. Термодинамические аспекты стеклования под давлением // Журнал физической химии. – 1994. – Т. 68, № 12. – С. 2254–2256.
12. Беляев А.П. Физическая и коллоидная химия. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2014. – 752 с.
13. Аскадский А.А., Кондрашенко В.И. Компьютерное материальное поведение полимеров. Т. 1. Атомно-молекулярный уровень. – М.: Научный мир, 1999. – 544 с.
14. Иоселевич В.А. Микро- и макрогидродинамика полимерных растворов // Механика и научно-технический прогресс. – М.: Наука, 1987. – Т. 2. – С. 146–163.
15. Фройштетер Г.Б., Данилевич С.Ю., Радионова Н.В. Течение и теплообмен неньютоновских жидкостей в трубах. – Киев: Наук. думка, 1990. – 216 с.
16. Яхно О.М., Дубовицкий В.Ф. Основы реологии полимеров. – Киев: Вищ. шк., 1976. – 185 с.
17. Бриджмен П.В. Исследования больших пластических деформаций и разрыва: пер. с англ. – М.: Мир, 1955. – 467 с.
18. Циклис Д.С. Техника физико-химических исследований при высоких давлениях. – М.: Химия, 1965. – 416 с.
19. Шейпак А.А. Основы механики жидкости и газа. Учебное пособие. — М.: МГИУ, 2003. — 192 с.
20. Шейпак А.А. Гидравлика и гидропневмопривод. Часть 1. Учебное пособие. — М.: МГИУ, 2003. — 192 с.
21. Сазанов И. И. Гидравлика. Конспект лекций. Учебное пособие. — М.: ИЦ МГТУ Станкин, 2004 — 292 с.

					151000.2017.406.00 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		112

22. К.В. Найгерт, С.Н. Редников, Н.М. Япарова Процессы полимеризации рабочей среды в зазорах золотниковых пар. - Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет), Челябинск, Россия, 2016 – 189 с.

23. К. В. Фролов. Современная трибология. – М.: Издательство ЛКИ, 2008 - 480 с.

24. Башта Т.М. Объёмные насосы и гидравлические двигатели гидросистем. М.: Машиностроение. 1974.

25. Лозовский В. Н. Надежность гидравлических агрегатов. – М.: Машиностроение, 1974, 320с.

					151000.2017.406.00 ПЗ	Лист
						112
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		