

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Хмельницький національний університет

Воронін Сергій Володимирович

УДК 621.89

**ТРІБОФІЗИЧНІ ОСНОВИ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ МАСТИЛЬНОЇ
ЗДАТНОСТІ РІДКОКРИСТАЛІЧНИХ ПРИСАДОК
ДО БАЗОВИХ ОЛИВ**

Спеціальність 05.02.04 – тертя та зношування в машинах

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Хмельницький – 2015

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Українському державному університеті залізничного транспорту Міністерства освіти і науки України

Науковий консультант:

доктор технічних наук, професор

Лисіков Євген Миколайович,

Український державний університет залізничного транспорту, професор кафедри колії та колійного господарства

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук, професор

Войтов Віктор Анатолійович,
Харківський національний технічний університет сільського господарства ім. Петра Василенка, проректор з наукової роботи

доктор технічних наук, професор

Дворук Володимир Іванович,
Національний авіаційний університет, професор кафедри теоретичної та прикладної фізики

доктор технічних наук, професор

Посвятенко Едуард Карпович,
Національний транспортний університет, професор кафедри виробництва, ремонту та матеріалознавства

Захист відбудеться «11» грудня 2015 року о 13-00 год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 70.052.02 в Хмельницькому національному університеті за адресою: 29016, м. Хмельницький, вул. Інститутська, 11, 3-й навчальний корпус, зал засідань.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Хмельницького національного університету за адресою: 29016, м. Хмельницький, вул. Кам'янецька, 110/1.

Автореферат розісланий «6» грудня 2015 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

О.В. Диха

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. При роботі транспортно-технологічних та енергетичних машин (ТТЕМ) їх ресурс обмежується високою інтенсивністю зношування деталей, які працюють при граничному навантаженні. Одною з головних причин такої інтенсивності є низька мастильна здатність оливи. Наприклад, до 20 % відмов локомотивів залізниць приходиться на моторно-осьові підшипники, внаслідок відсутності в осьових оливах протизношувальних присадок, але в найближчій перспективі Укрзалізниця не планує застосовувати в цих вузлах більш коштовні оливи із присадками. Аналогічна проблема має місце при експлуатації гідравлічних приводів колійної техніки, де використовуються індустріальні оливи без присадок, а також при проведенні змащування рейок або бандажів коліс рухомого складу. Вирішення вказаної проблеми лежить у площині пошуку та застосування протизношувальних присадок, які б при малих концентраціях мали високу мастильну здатність та сприяли розширенню діапазону нормального тертя та зношування до меж діючих навантажень. Вказаним вимогам відповідають речовини, які за малих концентрацій утворюють в розчині оливи агрегати рідкокристалічної (РК) будови. Внаслідок високого ступеня впорядкованості, граничні плівки, утворені з таких агрегатів, мають значну несучу здатність та низький опір тангенційному зсуву.

З іншого боку, в агрегатах ТТЕМ, в яких застосовуються оливи з присадками, наприклад, двигуни внутрішнього згорання, існують суттєві резерви підсилення мастильної здатності товарних присадок, на що вказують чисельні роботи по впливу на такі оливи зовнішніх фізичних полів. Отримані в цих роботах позитивні перетворення в оливах із присадками під дією фізичних полів говорить про наявність РК стану товарних присадок, оскільки фундаментальною властивістю всіх РК є їх висока чутливість до зовнішніх силових полів, наприклад, електромагнітних.

При використанні РК в якості присадок актуальними завданнями трибології постають: встановлення взаємозв'язку між фазовим станом РК присадки у неполярному розчині та характеристиками процесу її фізичної адсорбції, трибологічними властивостями РК граничної плівки, процесами тертя та зношування. Деякі з цих завдань вже мають часткове вирішення, однак, сьогодні не існує трибофізичних основ забезпечення максимальної мастильної здатності РК присадок при граничному навантаженні деталей ТТЕМ.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана відповідно до Закону України «Про пріоритетні напрями розвитку науки і техніки», зі змінами від 16.10.2012, № 5460-VI; «Стратегії розвитку залізничного транспорту на період до 2020 року», розпорядження КМУ № 1555-р від 16.12.2009. Дослідження виконані в межах наступних науково-дослідних робіт: «Оснащение экскаватора Hitachi-330 устройствами для электростатической обработки моторного масла двигателя и рабочей жидкости гидропривода и проведение эксплуатационных испытаний указанного экскаватора» за договором № 68-06/07 від 13.06.2007 між ТОВ «НОК Інтернешнл» та ЗАТ «ВО «Донбасекскавація», де здобувач був відповідальним виконавцем; «Розробка

методу підвищення ресурсу моторно-осьових підшипників локомотивів за рахунок використання електричних полів» № ДР 0112U003581, де здобувач був співвиконавцем; «Розробка заходів щодо покращення протизношувальних властивостей дизельних палив для двигунів тепловозів» № ДР 0113U004807, де здобувач був співвиконавцем; «Стендові випробування дослідного зразка модернізованого моторно-осьового підшипника локомотиву ВЛ11М» № ДР 0113U004808, де здобувач був відповідальним виконавцем; «Удосконалення, виготовлення та впровадження стаціонарної системи змащування рейок» № ДР 0114U005598, де здобувач був науковим керівником.

Мета та задачі дослідження. Метою роботи є розробка трибофізичних основ забезпечення максимальної мастильної здатності РК присадок в оливах ТТЕМ за рахунок встановлення закономірностей впливу фазового стану присадок на трибологічні властивості граничної плівки, тертя та зношування в трибосистемах при граничному мащенні.

Для досягнення поставленої необхідно було вирішити наступні задачі:

1. Розробити модель трибологічної системи, яка визначає функціональні зв'язки між фазовим станом РК присадки на вході в трибосистему, процесом фізичної адсорбції такої присадки і трибологічними властивостями граничної плівки, утвореної з неї, та вихідними характеристиками трибосистеми – загальною силою тертя і інтенсивністю зношування при граничному мащенні.

2. Розкрити фізичні основи процесу агрегації молекул присадки в базовій оливі та процесу адсорбції присадки на поверхнях тертя, за рахунок яких розробити математичні моделі для визначення числа агрегації молекул присадки в оливі, часу фізичної адсорбції РК присадки залежно від її числа агрегації, параметру порядку молекул та ступеня поверхневої активності агрегату.

3. Удосконалити теорію молекулярної складової граничного тертя із врахуванням зв'язку між фазовим станом РК присадки та трибологічними властивостями граничної плівки на поверхнях тертя ТТЕМ.

4. На основі теорії молекулярної складової граничного тертя запропонувати підходи до удосконалення існуючих моделей по визначенню загальної сили тертя та інтенсивності зношування в трибосистемах ТТЕМ.

5. Експериментальним шляхом виявити закономірності зміни фізико-хімічних властивостей олив, що містять різні за будовою РК присадки, залежно від концентрації присадки, її фазового стану та зовнішніх умов існування розчину – температури та напруженості зовнішнього поля.

6. Експериментальним шляхом виявити закономірності зміни трибологічних властивостей, а саме, товщини та несучої здатності граничної плівки, утвореної на металевих поверхнях тертя з різних за будовою РК присадок, залежно від їх концентрації, фазового стану, температури оливи та напруженості зовнішнього поля.

7. Провести випробування базових олив, що містять РК присадки, на машинах тертя, в яких отримати закономірності зміни питомої сили тертя та інтенсивності зношування трибосистем ковзання ТТЕМ при граничному мащенні в залежності від концентрації присадки, її фазового стану в базовій оливі та умов роботи трибосистем.

8. На основі отриманих закономірностей запропонувати методи покращення мастильної здатності різних за будовою РК присадок та провести стендові та експлуатаційні випробування трібосистем ТТЕМ.

Об'єкт досліджень – Процеси фізичної адсорбції РК присадок, тертя та зношування в трібосистемах ковзання ТТЕМ при граничному мащенні.

Предмет досліджень – Трібофізичні основи покращення мастильної здатності РК присадок в оливах ТТЕМ з урахуванням закономірностей впливу фазового стану присадок на процеси їх фізичної адсорбції, тертя та зношування в трібосистемах при граничному мащенні.

Методи досліджень. Теоретичні дослідження проводились із застосуванням основних положень трібології, термодинаміки, електростатики, колоїдної хімії, фізики рідких кристалів. Лабораторні, стендові та експлуатаційні випробування виконані із застосуванням апробованих методик та на основі теорії моделювання і планування експерименту.

Наукова новизна одержаних результатів полягає у наступному:

Вперше:

– запропонована модель трібологічної системи ТТЕМ при граничному мащенні, яка на відміну від відомих моделей, встановлює взаємозв'язки між головними критеріями мастильної здатності РК присадок до базових олив, а саме числом агрегації молекул, параметром порядку та ступенем поверхневої активності агрегатів на вході в систему та процесом фізичної адсорбції присадки на поверхнях тертя, товщиною і несучою здатністю граничної плівки, утвореної з такої присадки, а також вихідними параметрами трібосистеми – загальною питомою силою тертя та інтенсивністю зношування;

– розроблена фізична модель процесу адсорбції РК присадок, яка, на відміну від відомих моделей, дозволяє встановлювати час фізичної адсорбції присадки у мономірному та впорядкованому рідкокристалічному стані, а також закономірність зміни параметру порядку молекул при фізичній адсорбції «зворотних» міцел присадки із металевою поверхнею тертя під дією її силового поля;

– встановлені закономірності впливу головних критеріїв мастильної здатності РК присадок на фізико-хімічні та електричні властивості олив з цими присадками та граничної плівки, утвореної з цих присадок, що визначають граничні значення концентрації різних за будовою присадок, а саме: жирних кислот, як таких, що утворюють в розчині «зворотні» міцели та запропонованої в роботі трикомпонентної присадки, яка зберігає свій впорядкований стан у розчині, а для жирних кислот також значення напруженості електричного поля при якій агрегати присадки змінюють свій фазовий стан з міцелярного рідкокристалічного на впорядкований рідкокристалічний або мономірний;

– встановлені закономірності зміни товщини та несучої здатності граничної плівки РК будови, утвореної за різного фазового стану присадки в базовій оливі, в залежності від концентрації присадки, температури та напруженості зовнішнього електричного поля, в яких визначені раціональні значення концентрації та напруженості зовнішнього поля, а також граничні значення робочих температур для РК присадок;

– встановлені закономірності зміни питомої сили тертя та інтенсивності зношування в залежності від концентрації РК присадок, їх фазового стану в базовій оливі, зовнішнього навантаження та швидкості ковзання, що дозволили виявити діапазони концентрації присадок, температури оливи, зовнішнього навантаження та швидкості ковзання, які відповідають мінімуму тертя та зношування в трібосистемах ТТЕМ.

Удосконалені:

– теорія молекулярної складової граничного тертя, яка на відміну від теорії А. Камерона, враховує мінімальне значення потенційної енергії системи, взаємодію між кінцевими CH_3 – групами молекул в кристалі, теплові коливання молекул, фазовий стан молекул в кристалі та відповідні значення параметру порядку та уявляє собою теоретичні основи розрахунку товщини РК шарів граничної плівки, несучої здатності такої плівки, сил когезії та тертя в РК шарах плівки;

– математичні моделі для визначення загальної питомої сили тертя та інтенсивності зношування трібосистем ковзання ТТЕМ при пружному контакті, в яких, на відміну від моделей Г.І. Фукса та І.В. Крагельського, враховані закономірності зміни несучої здатності РК шарів граничної плівки, молекулярної складової тертя між цими шарами, товщини граничної плівки, в залежності від числа агрегації РК присадок в базовій оливі, параметру порядку та ступеня поверхневої активності агрегатів.

Набули подальшого розвитку:

– фізичні основи процесу агрегації молекул РК присадки в базовій оливі із використанням термодинамічного підходу, які дозволили отримати математичну модель для визначення числа агрегації полярних молекул в розчині базової оливи та, на відміну від існуючих уявлень, встановити чотири імовірних фазових стани РК присадки в базовій оливі, а саме: мономерний; димерний; міцелярний рідкокристалічний; впорядкований рідкокристалічний, а також значення числа агрегації, параметру порядку молекул, ступіня поверхневої активності, як головних критеріїв їх мастильної здатності;

– методи покращення мастильної здатності РК присадок в оливах ТТЕМ, які на відміну від існуючих, дозволяють регулювати критерії мастильної здатності двох груп РК присадок, а саме: таких, що зберігають впорядкований РК стан в розчині оливи та таких, що утворюють в розчині «зворотні» міцели.

Практичне значення одержаних результатів.

1. Запропонована методика вибору раціональної концентрації РК присадок до базових оливи ТТЕМ при якій досягають мінімуму сила тертя та інтенсивність зношування при терті ковзання, з урахуванням параметрів шорсткості поверхонь, робочої температури, нормального навантаження та відносно швидкості ковзання. Методика впроваджена в КП «Харківський метрополітен» при проведенні удосконалення стаціонарної системи змащування рейок в кривих ділянках колії.

2. Розроблений спосіб зміни та підтримки фазового стану молекулярних агрегатів присадок, що утворюють в об'ємі базової оливи «зворотні» міцели,

за рахунок попередньої електричної обробки олив в циркуляційних системах змащування ТТЕМ.

3. Розроблені рекомендації з вибору параметрів пристроїв для попередньої електричної обробки олив, що містять присадки у міцелярному фазовому стані із різним числом агрегації. Дослідні та промислові зразки таких пристроїв випробувані та впроваджені в наступній техніці:

– дизельні двигуни екскаваторів Hitachi-330, CAT-345, автосамоскидів CAT-730 DAMP. Замовник – ЗАТ «ВО Донбасекскавація», м. Краматорськ;

– удосконалені системи змащування моторно-осьових підшипників тепловозів та електровозів М-62, ВЛ-10, ВЛ-11, ВЛ-11М. Замовник: ДП «Львівська залізниця», ПрАТ «Львівський локомотиворемонтний завод».

4. Поєднання запропонованої методики вибору раціональної концентрації РК присадки із розробленим способом зміни та підтримки фазового стану агрегатів присадок дозволяє досягти зменшення сили тертя ковзання в 1,5...2 рази та знос деталей ТТЕМ в 2...3 рази.

5. Розроблена трикомпонентна протизношувальна присадка до індустриальних та осьових олив ТТЕМ на основі карбаміду, стеаринової та олеїнової кислот. Така присадка зберігає в розчині базової оливи стійкий впорядкований стан, що не потребує додаткового застосування попередньої електричної обробки в циркуляційних системах змащування ТТЕМ. Використання такої присадки, при підтримці її раціональної концентрації в базовій оливі, зменшує знос підшипників ковзання локомотивів та двигунів внутрішнього згорання в 2...3 рази, а при двошаровому змащуванні контакту «колесо – рейка» зменшує знос рейок метрополітену до 2,5 рази.

6. Результати дисертаційного дослідження впроваджені в навчальний процес Українського державного університету залізничного транспорту при викладанні дисциплін «Основи надійності та експлуатаційні матеріали БКВРМ», «Засоби підвищення надійності та економії нафтопродуктів», «Основи нанотехнологій» для студентів напряму 050503 – «машинобудування».

Особистий внесок здобувача. Основні наукові положення та практичні результати дисертаційної роботи, які виносяться на захист, одержані здобувачем особисто. Роботи, виконані разом зі співавторами, наведені в переліку публікацій. З робіт, опублікованих у співавторстві, використовуються результати, отримані особисто здобувачем, які наведені в переліку публікацій.

Апробація результатів дисертації. Основні положення та результати доповідалися на наукових конференціях та семінарах: Міжнародній науково-практичній конференції «Современное оборудование для добычи, переработки и обогащения полезных ископаемых и выполнения подъемно-транспортных операций. Перспективы развития технологических процессов» (Краматорськ, 2009 р.); X Міжвузівській науково-практичній конференції «Можливості використання методів механіки для розв'язання питань безпеки в умовах надзвичайних ситуацій» (Харків, 2011 р.); IX Міжнародній науково-практичній конференції «Найновите научни постижения» (Софія, 2013 р.); 15 Міжнародній науково-практичній конференції «Технологии упрочнения, нанесения покрытий и ремонта: теория и практика» (Санкт-Петербург,

2013 р.); VIII Міжнародному симпозиуму «Фундаментальные и прикладные проблемы науки» (Челябінськ, 2013 р.); 76 Міжнародній науково-технічній конференції «Розвиток наукової та інноваційної діяльності на транспорті» (Харків, 2014 р.); XV Міжнародній науково-практичній конференції АС ПГП «Промислова гідравліка і пневматика» (Мелітополь, 2014 р.); науково-практичному семінарі «Актуальні питання матеріально-технічного забезпечення службово-бойової діяльності Національної гвардії України» (Харків, 2014 р.); Міжнародній науково-технічній конференції, присвяченій 80-річчю кафедри БКВРМ УкрДАЗТ «Нові технології, обладнання, матеріали в будівництві і на транспорті» (Харків, 2014 р.); Міжнародній науково-технічній конференції «Поликомтриб – 2015» (Гомель, 2015 р.). В повному обсязі дисертація доповідалась на розширеному засіданні кафедри «Транспортних технологій і логістики» ХНТУСГ ім. П. Василенка (Харків, 2014 р.); розширеному засіданні кафедри «Мобільні і енергетичні засоби» ТДАТУ (Мелітополь, 2014 р.); науково-технічному семінарі зі спеціальності 05.02.04 – тертя та зношування в машинах при НАУ (Київ, 2015 р.); розширеному засіданні кафедри «Будівельні, колійні та вантажно-розвантажувальні машини» УкрДУЗТ (Харків, 2015 р.); засіданні кафедри виробництва, ремонту та матеріалознавства НТУ (Київ, 2015 р.).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 38 наукових праць, у тому числі: 1 монографія; 19 статей у фахових виданнях переліку МОН України, з них 3 видання, що входять до міжнародних наукометричних баз; 4 статті у закордонних періодичних виданнях; 9 матеріалів та тез доповідей на міжнародних науково-технічних конференціях; 5 патентів України.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, семи розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків. Має 301 сторінку основного тексту, 143 рисунки, 44 таблиці, список використаних джерел з 258 найменувань на 27 сторінках, 8 додатків на 38 сторінках. Загальний обсяг роботи складає 366 сторінок.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність роботи, висвітлені мета і задачі дослідження, наукова новизна та практична значимість, наведені дані щодо апробації та впровадження результатів.

У першому розділі виконаний аналіз попередніх досліджень механізму формування та властивостей граничної плівки на поверхнях тертя з урахуванням фазового стану присадки в базовій оліві; досліджень властивостей рідких кристалів та можливості їх застосування в якості присадок до змащувальних матеріалів; розроблена мета та задачі дослідження. Встановлено, що при граничному терті особливу роль відіграють молекулярні шари присадок, які утворюють на поверхнях тертя плівки кристалічної будови. Механізми утворення та трібологічні властивості граничних плівок вивчали П.А. Ребиндер, Н.Н. Петрова, Б.В. Дерягін, Б.А. Алтоїз, Г.І. Фукс, О.С. Ахматов, І.В. Крагельський, А.В. Чичинадзе, Б.І. Костецький, Ю.С. Заславський,

Р.М. Матвеевський, В.В. Запорожець, М.Ф. Дмитриченко, Р.Г. Мнацаканов, М.В. Райко, С.В. Венцель, І.А. Буяновський, В.А. Войтов, О.В. Диха, Л.А. Сосновський, Є.М. Лисіков, Є.С. Венцель та інші. Виходячи із загального уявлення попередніх дослідників про механізм взаємодії молекул поверхнево-активних речовин (ПАР), таких як спирти, жирні кислоти, їх ефіри, із поверхнею тертя, першим етапом є фізична конкурентна адсорбція ПАР, а в подальшому, із збільшенням навантажень та температури, відбуваються хімічні процеси, які спричиняють трібомодифікацію поверхневих шарів.

Згідно уявлень О.С. Ахматова, більш інтенсивна фізична адсорбція ПАР буде у випадку, коли молекули знаходяться у впорядкованому агрегованому стані, або у вигляді молекулярних пакетів. Однак, роботи з колоїдної хімії показують, що молекули ПАР у неполярних вуглеводневих розчинах утворюють інші за будовою агрегати з низькою поверхневою активністю, які «блокують» адсорбцію. Є.М. Лисіков в своїх роботах пропонував руйнувати такі агрегати у зовнішньому електричному полі та переводити присадки до мономірного стану, але в цих роботах не досліджувалась можливість утворення впорядкованих молекулярних пакетів в об'ємі оливи.

Поєднання вище вказаних робіт із роботами В.М. Цветкова, І. Г. Чистякова, А.П. Капустіна, Ж. Фріделя, Д. Майєра, В.К. Фредерікса, В. Чена, П. де Жена, С. Чандрасекара та інші. дозволило зробити висновок, що агрегати ПАР, розчинені в базових оливах, мають властивості ліотропних РК, а гранична плівка утворена з таких агрегатів складається з шарів термотропних РК, загальними властивостями котрих є висока чутливість до зовнішніх електромагнітних полів і анізотропія, за рахунок якої РК гранична плівка має специфічні трібологічні властивості, а саме, високу несучу здатність та малу силу тертя між шарами. Сьогодні вже існують дослідження по застосуванню РК в якості присадок до змащувальних матеріалів, наприклад, дослідження С.Ф. Єрмакова, Є.В. Березіної, Б.І. Купчинова та інші. однак досі не існує трібофізичних основ забезпечення мастильної здатності РК присадок шляхом підтримки їх фазового стану на рівні максимальної поверхневої активності.

У другому розділі запропонована модель досліджуваної трібосистеми, яка враховує функціональні зв'язки між фазовим станом рідкокристалічних присадок в змащувальному матеріалі, процесом фізичної адсорбції таких присадок на поверхнях тертя, властивостями граничної змащувальної плівки та характеристиками тертя та зношування в трібосистемі (рис. 1). На основі моделі за рис. 1 обґрунтований напрям та основні методи дослідження, висловлені основні гіпотези роботи.

Третій розділ присвячений розробці фізичних основ процесу агрегації полярних молекул в неполярних вуглеводневих розчинах та процесу фізичної адсорбції присадки на поверхні тертя за різного фазового стану в розчині.

Виходячи з положень колоїдної хімії, молекули ПАР, такі як жирні кислоти, їх ефіри та мила, при досягненні певної критичної концентрації, об'єднуються в агрегати. Такий процес пов'язаний із зміною енергії розчину на величину ΔG , яка має назву енергії Гіббса та визначається як

$$\Delta G = RT \ln(C_{M(KK)}), \quad (1)$$

де R – універсальна газова постійна, Дж/(моль·К); T – температура розчину, К; C_M – критична концентрація при якій починається процес агрегації, моль/м³.



Рис. 1. Модель досліджуваної трібосистеми:

$c_{KKA}; c_{KKM}; c$ – критична концентрація асоціації, міцелоутворення, поточне значення концентрації присадки; T – температура; L – параметр порядку молекул в агрегаті; n_A – число агрегації молекул присадки в розчині; p, P – дипольний момент молекули та агрегату; E, E_{II} – напруженість зовнішнього або силового поля поверхні; μ – динамічна в'язкість мастильного матеріалу із присадкою; p_H, v – зовнішнє навантаження та швидкість; h – товщина граничної плівки; δ – час фізичної адсорбції агрегату; ε – відносна діелектрична проникність; F_H – питома несуча здатність шару граничної плівки; F_K – питома сила когезії між шарами граничної плівки; W_{r1}, W_{r2} – відповідно, енергія взаємодії молекул в рідкокристалічному шарі плівки, енергія взаємодії молекул сусідніх рідкокристалічних шарів; $t_x; t_y$ – параметри кристалічної решітки шару граничної плівки; $\tau, \tau_{MEK}, \Sigma\tau$ – питома сила тертя в шарах граничної плівки, механічна складова тертя, загальна питома сила тертя; R_{BT} – параметр, що характеризує розвиток вторинних структур; I – лінійна інтенсивність зношування; $\sigma; R_a; t_R$ – параметри поверхневого шару металу та шорсткості поверхні.

Якщо припустити, що процес агрегації ПАР протікає у два етапи, а саме, при досягненні критичної концентрації асоціації (ККА) молекули утворюють димери, а при досягненні критичної концентрації міцелоутворення (ККМ) переважна кількість молекул ПАР знаходиться в міцелярному стані, то із залежності (1) можна отримати наступні температурні залежності:

$$\text{– для ККА} \quad C_{M(KKA)} = e^{\frac{\Delta G_{KKA}}{RT}}; \quad (2)$$

$$\text{– для ККМ} \quad C_{M(KKM)} = e^{\frac{\Delta G_{KKM}}{RT}}, \quad (3)$$

де $C_{M(KKA)}, C_{M(KKM)}$ – критичні концентрації, моль/м³, що залежать від природи ПАР, природи розчинника та температури; $\Delta G_{KKA}, \Delta G_{KKM}$ – відповідні значення зміни енергії Гіббса, Дж, отримані експериментальним шляхом. По отриманих залежностях (2) та (3) були побудовані діаграми фазового стану ПАР, розчинених в неполярних вуглеводневих розчинах. Приклад такої діаграми для стеаринової кислоти наведений на рис. 2. На рисунку є три характерних області: перша – при малих концентраціях ПАР відповідає мономерному стану молекул; друга – ККА при якій утворюються димери молекул та починають формуватися «зворотні» міцели; третя – ККМ де всі молекули утворюють «зворотні» міцели.

В подальшому, була розроблена фізична модель процесу агрегації ПАР та отримана залежність для визначення числа агрегації n_A від температури розчину та концентрації ПАР. Припущеннями при розробці моделі є рівномірний розподіл по об'єму мономерів, димерів та міцел, а димери є центрами подальшого міцелоутворення.

Враховуючи залежності (2) і (3), а також прийняті припущення, була отримана наступна залежність для числа агрегації:

$$n_A = \frac{C_M}{e^{\frac{\Delta G_{KKA}}{RT}}} + 1, \quad (4)$$

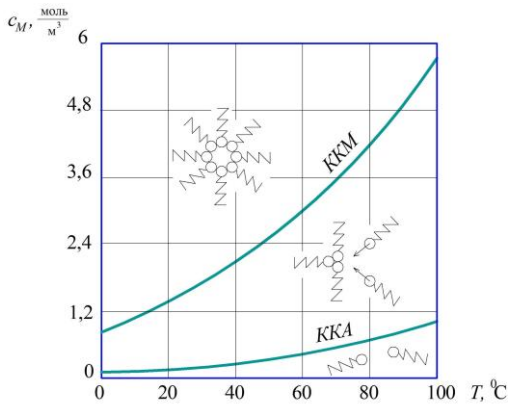


Рис. 2. Діаграма фазового стану молекул стеаринової кислоти в неполярному розчині

де C_M – поточне значення концентрації, починаючи з C_{KKA} . Результати розрахунку, на прикладі стеаринової кислоти, наведені на

рис. 3., з якого виходить, що число агрегації молекул ПАР суттєво залежить як від температури, так й від концентрації у розчині. Для наочності на графіках (рис. 3) уведена відсоткова шкала концентрації, що підтверджує дані попередніх дослідників про переважно агрегований стан присадок такого типу в оливах.

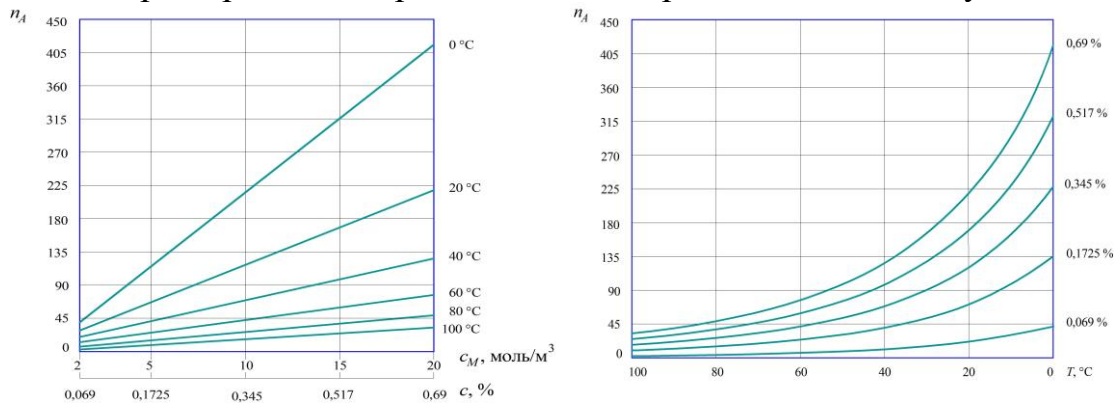


Рис. 3. Зміна числа агрегації молекул стеаринової кислоти від їх концентрації у розчині та температури

Одним з головних критеріїв мастильної здатності присадок є інтенсивність їх фізичної адсорбції, яка залежить як від числа агрегації молекул в розчині, так й від фазового стану. В роботі були запропоновані чотири імовірних стани присадки за яких вона може вступати у фізичну взаємодію із поверхнею тертя, а саме: мономерний – при концентраціях менше ККА; димерний – при концентраціях близьких до ККА; міцелярний РК – при концентраціях вищих за ККА; впорядкований РК – при концентраціях вищих за ККА. Кожному стану відповідає власний ступінь поверхневої активності, критерієм оцінки якого був обраний сумарний електричний дипольний момент, який за своїм фізичним змістом є поляризованістю полярного діелектрика

$$P = L \sum_{i=1}^{n_A} p_i. \quad (5)$$

Встановлено, що для поодинокі молекули – мономеру $n_A = 1$ та $L = 1$, тоді $P = p_i$. Для різноспрямованого димеру $n_A = 2$, а $L = 0$ внаслідок взаємної

компенсації векторів дипольних моментів, тоді $P = 0$. Для сферичної міцели $n_A > 2$, а $L \rightarrow 0$ внаслідок взаємної компенсації векторів дипольних моментів, тоді $P \rightarrow 0$. Для впорядкованого агрегату $n_A > 2$, а $L \rightarrow 1$ внаслідок паралельного розташування векторів дипольних моментів, тоді $P > 2 p_i$.

При ідеалізованому уявленні, поверхневою активністю володіють лише мономерні та впорядковані рідкокристалічні агрегати, саме тому модель фізичної адсорбції була розроблена для цих фазових станів присадки, як модель, що описує механізм формування полімолекулярної граничної плівки на металевій поверхні тертя. При побудові моделі розроблена порівняльна розрахункова схема сил, що діють на мономер та впорядкований агрегат присадки (рис. 4). Якщо на кожний з елементів діють лише сили F_E і F_C , а силою тяжіння та архимедовою силою знехтувати, то рівняння руху буде мати вигляд

$$m\ddot{x} = F_E - F_C. \quad (6)$$

Сила електростатичної взаємодії залежить від двох основних факторів, а саме, від ступеня поверхневої активності елемента, що визначається залежністю (5), та величини силового поля поверхні тертя. Така сила визначається як

$$F_E = \frac{dW_E}{dh}, \quad (7)$$

де W_E – енергія взаємодії поверхнево-активного елемента із поверхнею, що випромінює у простір електростатичне поле, Дж; h – відстань між елементом та поверхнею, м. Згідно рис. 5, $h = x_0 - x$, а енергія взаємодії визначається як

$$W_E = -PE_j. \quad (8)$$

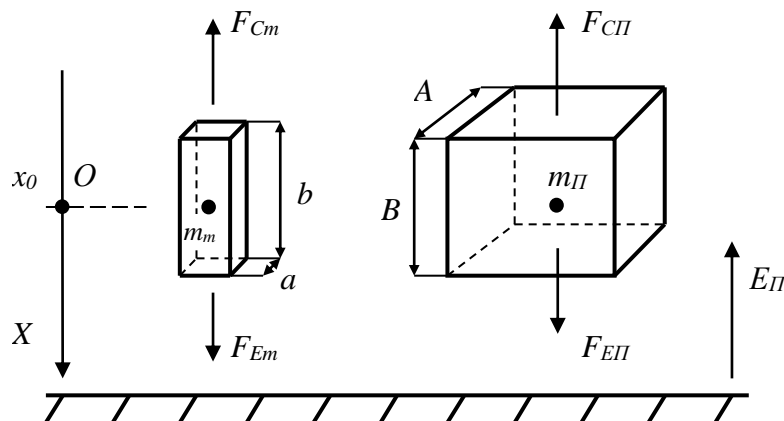


Рис. 4. Розрахункова схема взаємодії мономеру та «пакету» присадки з металевою поверхнею:

OX – вісь, що вказує на напрямок руху елемента; x_0 – початкова відстань до поверхні, м; $m_m, m_П$ – відповідно, маса мономеру та «пакету», кг; a, b і A, B – відповідно, лінійні розміри мономеру та «пакету», м; F_E – сила електростатичної взаємодії (притягування), Н; F_C – сила опору руху (сила Стокса), Н; $E_П$ – напруженість силового поля металевої поверхні, В/м.

Максимальне силове поле має ювенільна металева поверхня, при відсутності окислів, адсорбційних плівок та вторинних структур. Реальна поверхня тертя може мати лише ділянки які за своєю геометрією та структурою наближаються до ювенільних. Це нано- та мікроскопічні ділянки зношування. Саме для цих ділянок в роботі була використана залежність для визначення напруженості поля металевої поверхні, яка була отримана попередніми дослідниками та має наступний вигляд:

$$E_i = \frac{\sigma}{2\pi\epsilon\epsilon_0} \left(1 - \frac{h}{\sqrt{r^2 + h^2}}\right), \quad (9)$$

де σ – щільність поверхневого заряду поверхні, Кл/м²; ϵ_0 – абсолютна діелектрична проникність вакууму, Ф/м; ϵ – відносна діелектрична проникність; r – радіус ділянки поверхні яку займає елемент, що адсорбується. Задача по визначенню щільності поверхневого заряду σ вирішувалась застосуванням моделі однорідного фону металу «желе». В результаті отримана залежність:

$$\sigma = \frac{q^+ - |q^-|}{\lambda^2}, \quad (10)$$

де q^+ , q^- – заряди, відповідно, іонного вузла поверхні та електронного газу поблизу іонного вузла, Кл; λ – період атомарної шорсткості поверхні (близький до періоду кристалічної решітки металу), м.

Поєднавши залежності (7), (8), (9) та (10) була отримана залежність для сили електростатичної взаємодії елемента з металеву поверхнею:

$$F_E = \frac{P(q^+ - |q^-|)}{2\pi\epsilon\epsilon_0\lambda^2} \left(\frac{1}{\sqrt{r^2 + (x_0 - x)^2}} - \frac{x(x - x_0)}{\sqrt[3]{r^2 + (x_0 - x)^2}} \right). \quad (11)$$

З іншого боку, на елементи, що адсорбуються, діє сила опору в протилежному напрямку. Це сила опору при русі у в'язкій рідині – базовій оливі, тобто сила Стокса

$$F_C = 6\pi\mu v, \quad (12)$$

де μ – динамічна в'язкість базової оливи, Па·с; v – швидкість руху елемента, м/с.

Скориставшись залежностями (6), (11) та (12) було отримане рівняння руху поверхнево-активних елементів в кінцевому вигляді

$$m \dot{x} = \frac{P(q^+ - |q^-|)}{2\pi\epsilon\epsilon_0\lambda^2} \left(\frac{1}{\sqrt{r^2 + (x_0 - x)^2}} - \frac{x(x - x_0)}{\sqrt[3]{r^2 + (x_0 - x)^2}} \right) - 6\pi\mu \dot{x}. \quad (13)$$

Залежність (13) враховує як властивості присадок і базової оливи, так і властивості металеві поверхні, на якій адсорбуються присадки. На рис. 5 наведені результати часткового вирішення рівняння (13) за якими встановлена закономірність зміни часу адсорбції рідкокристалічної присадки в залежності від числа агрегації молекул та початкової відстані агрегату до поверхні.

Отримані закономірності розкривають механізм фізичної адсорбції ПАР у РК впорядкованому стані. Як видно з графіків (рис. 5), час адсорбції нелінійно залежить від числа агрегації та початкової відстані агрегату до поверхні. При зміні числа агрегації з 2 до 500 молекул і початковій відстані 1 мкм, час змінюється в 40 разів, при початковій відстані 2 мкм – в 60 разів. Розроблена фізична та математична модель (залежність (13)) адсорбції РК присадки дозволяють отримати практичні дані щодо потрібної концентрації (тобто, числа агрегації) присадки в залежності від швидкості відносного переміщення нано- та мікроскопічних ділянок зношування поверхонь тертя. Це дозволить запобігати процесам схоплювання при граничному терті ковзання, однак

головною умовою забезпечення потрібного часу адсорбції в даному випадку є наявність впорядкованого РК стану присадки.

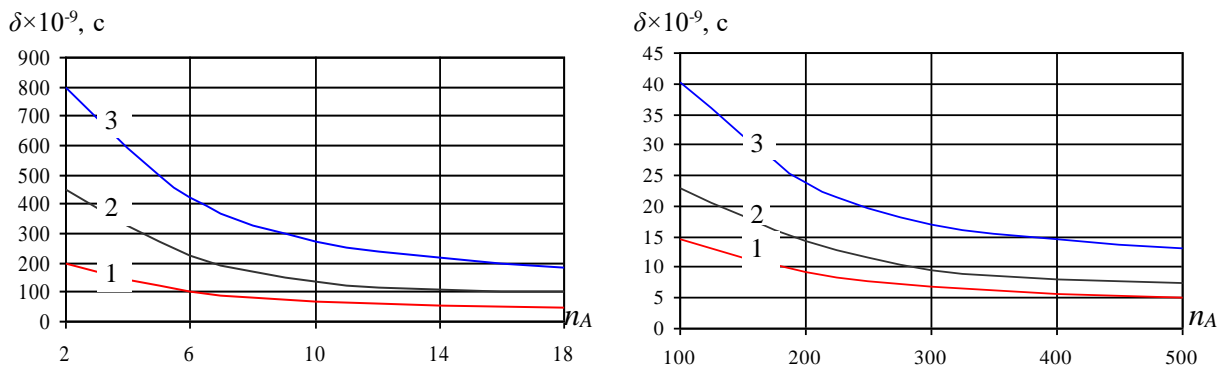


Рис. 5. Зміна часу адсорбції в залежності від числа агрегації та початкової відстані:
1 – $x_0 = 1$ мкм; 2 – $x_0 = 1,5$ мкм; 3 – $x_0 = 2$ мкм

В реальних умовах, для широкого класу присадок, на поверхнях тертя адсорбуються міцели. Така адсорбція можлива лише у випадку, коли силового поля поверхні достатньо для повороту молекул міцели та переводу присадки до впорядкованого РК стану. Під дією електричного поля напруженістю E_{BH} полярні молекули в міцелі прагнуть обернутися за вектором цього поля, тобто на кожну молекулу діє крутний момент M_i який визначається як

$$M_i = pE_{BH} \sin(\Theta), \quad (14)$$

де Θ – кут між довгою віссю молекули та вектором напруженості поля.

По мірі зростання напруженості зовнішнього поля зростає вірогідність повороту молекул, при деякому значенні напруженості всі молекули будуть спрямовані за вектором поля, тобто міцелярний агрегат перебудовується на впорядкований агрегат молекул ПАР, який за своєю будовою наближається до нематичного (НРК) або смектичного (СРК) кристалу. Вірогідність повороту молекул ПАР L за вектором зовнішнього електричного поля визначається функцією Ланжевена, однак, на відміну від класичної електростатики, в роботі врахована одна з фундаментальних властивостей РК, а саме їх висока чутливість до зовнішніх електричних полів, коли поляризація окремих груп молекул нелінійно залежить від напруженості поля. Тоді, для рідкокристалічного міцелярного стану присадки у розчині базової оливи була отримана залежність для визначення вірогідності повороту молекул за вектором зовнішнього поля

$$L = \text{cth}\left(\frac{n_A p E_{BH}}{kT}\right) - \frac{kT}{n_A p E_{BH}}, \quad (15)$$

де k – постійна Больцмана, Дж/К; T – температура, К.

Величина L в залежності (15) за своїм фізичним змістом є параметром порядку РК, який вперше був запропонований В.А. Цветковим. Вирішивши сумісно рівняння (4) та (15) були встановлені закономірності зміни параметру порядку в РК агрегатах присадки від трьох основних факторів: концентрації, температури та напруженості зовнішнього електричного поля. Приклад кривих, що відбивають отримані закономірності наведені на рис. 6. Розрахунки проводились для стеаринової кислоти при 20 °С. Аналогічно можуть бути отримані системи кривих для параметру порядку від усіх перелічених факторів.

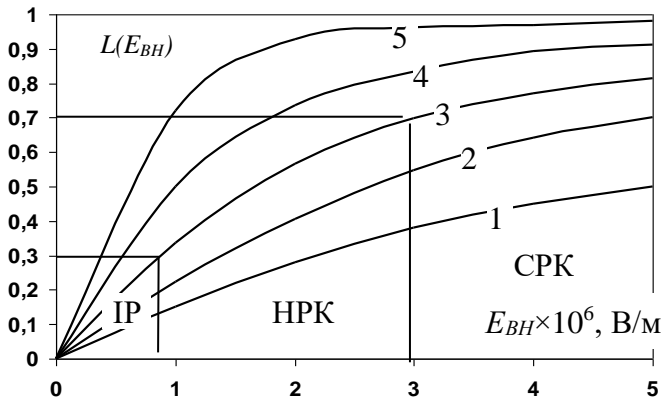


Рис. 6. Зміна параметру порядку в агрегаті стеаринової кислоти від напруженості електричного поля : IP – ізотропна рідина (міцелярний стан); НРК – нематичний рідкий кристал; СРК – смектичний кристал; 1 – $n_A = 1$; 2 – $n_A = 10$; 3 – $n_A = 20$; 4 – $n_A = 30$; 5 – $n_A = 100$

станів. Саме тому, для такого класу присадок як жирні кислоти, їх ефіри та інші, що утворюють у неполярних вуглеводневих розчинах «зворотні» міцели, в роботі пропонується застосовувати попередню обробку присадок у розчині електричним полем, напруженість якого слід обирати відповідно до залежності (15) та рис. 6. Дослідження, виконане в розділі, розкриває фізичні основи процесу адсорбції присадок, розчинених в базовій оливі, з урахуванням різних фазових станів, та дозволило встановити два основних напрями забезпечення мастильної здатності присадок, а саме: створення нових типів РК присадок, що зберігають свій впорядкований стан в розчині, а інтенсивність їх фізичної адсорбції регулюється лише значенням концентрації; застосування попередньої електричної обробки оливи із присадками, які утворюють «зворотні» міцели, а інтенсивність їх фізичної адсорбції регулюється не лише значенням концентрації, а й напруженістю зовнішнього поля.

У четвертому розділі були розроблені теоретичні основи розрахунку трибологічних властивостей граничної плівки, утвореної РК присадками, з урахуванням їх фазового стану. На першому етапі були обґрунтовані методологічні підходи до визначення властивостей граничної плівки, утвореної РК агрегатами при їх фізичній адсорбції. Основною гіпотезою роботи є пошарова будова граничної плівки, рис. 7, кожен з шарів якої має менше значення параметру порядку, по мірі віддалення від поверхні, на якій утворена плівка. На кожній міжшаровій границі відбувається зміна властивостей граничної плівки відповідно до зміни значення параметру порядку. Плівка будується із впорядкованих РК агрегатів, внаслідок чого кожен шар має доменну будову та наближається до будови сегнетоелектриків.

В граничній плівці, за рис. 7, можуть відбуватися як мінімум 3 фазових переходи: ТК – СРК; СРК – НРК; НРК – IP. Ці переходи обумовлені як зміною температури по товщині, так й зміною напруженості силового поля поверхні на границі переходу. На першому етапі розроблена математична модель для визначення напруженості силового поля поверхні в шарах плівки з урахуванням

Діапазони параметру порядку, що відповідають кожному фазовому стану, обираються згідно робіт В.А. Цветкова. Як видно з кривої на рис. 6, зміна фазового стану присадки з міцелярного на НРК або СРК відбувається в області «сильних» електричних полів.

Враховуючи малу концентрацію міцел присадки в базовій оливі, а також стрімке екранування силового поля поверхні металу при фізичній адсорбції ПАР можна стверджувати, що інтенсивність міцелярної адсорбції нижча, порівняно до інших фазових

їх поляризації. Загальний підхід до отримання закономірності розподілу напруженості силового поля в граничній плівці раніше був запропонований Є.М. Лисіковим, однак тоді не були враховані процеси агрегації молекул присадки, а також шарувата будова граничної плівки.

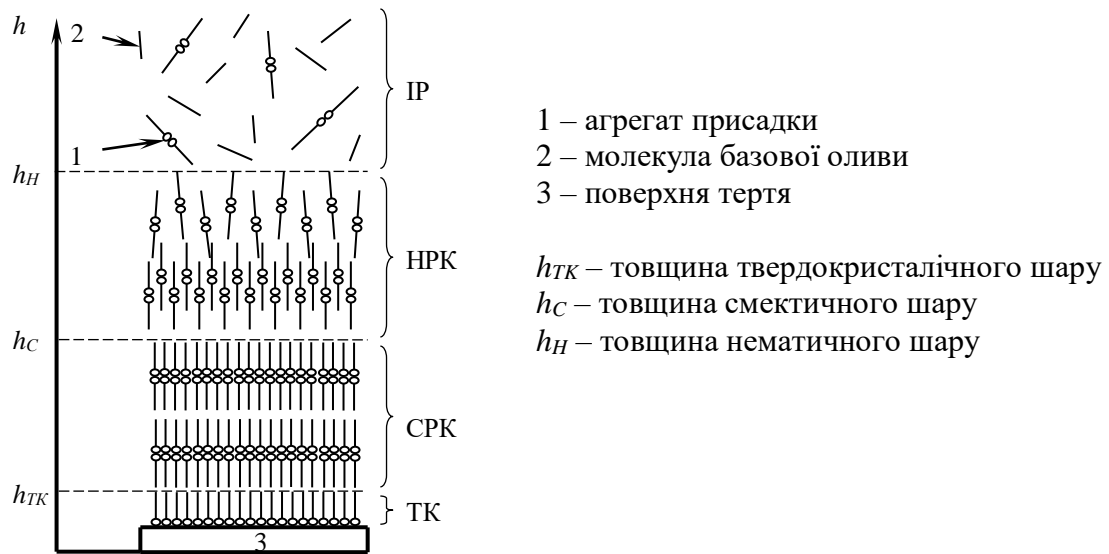


Рис. 7. Гіпотетичне уявлення про будову пошарової кристалічної граничної плівки

Напруженість локального поля в плівці з урахуванням головних механізмів її поляризації визначалася як

$$E_{\Pi} = E_{\Pi} + \frac{P_V}{3\varepsilon_0}, \quad (16)$$

де P_V – об’ємна поляризованість плівки по товщині шару, Кл/м², яка залежить від геометричних параметрів молекули присадки a та b , числа агрегації молекул n_A , параметру порядку L і дорівнює

$$P_V = \frac{L \sum_{i=1}^{n_A} p_i}{(a^2 b n_A)^{2/3} h}. \quad (17)$$

Напруженість силового поля E_{Π} визначається за залежністю (9). Однак, в цій залежності уведена закономірність зміни відносної діелектричної проникності по товщині плівки, згідно робіт Є.М. Лисікова та В.В. Ткача:

$$\varepsilon = \frac{K}{\sqrt{h}}, \quad (18)$$

де K – розмірний коефіцієнт, м^{1/2}. З урахуванням залежностей (9), (17) та (18) залежність (18) має вигляд

$$E_{\tilde{E}} = \frac{\sigma}{2\pi K \varepsilon_0} \left(\sqrt{h} - \frac{h\sqrt{h}}{\sqrt{r^2 + h^2}} \right) + \frac{L \sum_{i=1}^{n_A} p_i}{3\varepsilon_0 (a^2 b n_A)^{2/3} h}. \quad (19)$$

Залежність (19) враховує всі головні характеристики РК агрегатів присадки. Для прикладу, по залежності (19) були проведені розрахунки для граничної плівки, утвореної молекулами стеаринової кислоти, рис. 8.

Базуючись на отриманій закономірності розподілу напруженості силового поля в граничній плівці в роботі була запропонована методика оцінки товщини рідкокристалічних шарів за рахунок співставлення потенційної енергії молекули ПАР в шарі W_E із енергією її теплових коливань W_T . Товщина рідкокристалічного шару граничної плівки знаходилася з умови, коли

$$W_E \geq W_T. \quad (20)$$

Максимальну товщину шар має при $W_E = W_T$, а при $W_E < W_T$ шар не існує внаслідок дезорієнтуючої дії теплових коливань. Енергія W_E визначалася за залежністю (8) де замість E_{II} врахована напруженість E_L . Тоді, рівняння для визначення товщини шару граничної плівки має вигляд

$$L \sum_{i=1}^{n_A} p_i \left[\left(\frac{\sigma}{2\pi K \varepsilon_0} (\sqrt{h} - \frac{h\sqrt{h}}{\sqrt{r^2 + h^2}}) + \frac{L \sum_{i=1}^{n_A} p_i}{3\varepsilon_0 (a^2 b n_A)^{2/3} h} \right) \right] = W_T. \quad (21)$$

З урахуванням розподілу Максвела-Больцмана запропоновано визначати енергію теплових коливань молекул в ТК та СРК шарі як $kT/2$, а в нематичному – kT . Максимальна товщина шару встановлюється графічно в точці перетину кривої, що відображає потенційну енергію молекули в шарі (ліва частина рівняння (21)), та прямої, що відображає енергію теплових коливань. Приклад визначення сумарної товщини твердого кристалічного та смектичного шару граничної плівки стеаринової кислоти наведений на рис. 9. Нематичний шар граничної плівки формується на смектичному шарі (рис. 7). Його максимальна товщина визначається за аналогічною методикою, однак тут потрібно враховувати зменшення напруженості силового поля внаслідок його екранування твердим кристалічним та смектичним шарами.

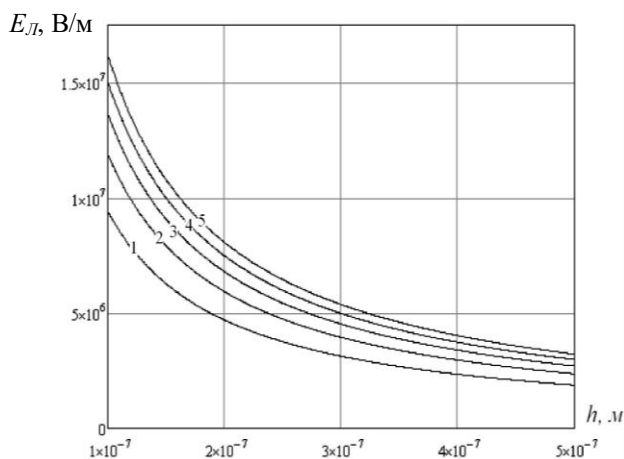


Рис. 8. Розподіл напруженості силового поля в граничній плівці при $L = 0,7$: 1 – $n_A = 50$; 2 – $n_A = 100$; 3 – $n_A = 150$; 4 – $n_A = 200$; 5 – $n_A = 250$

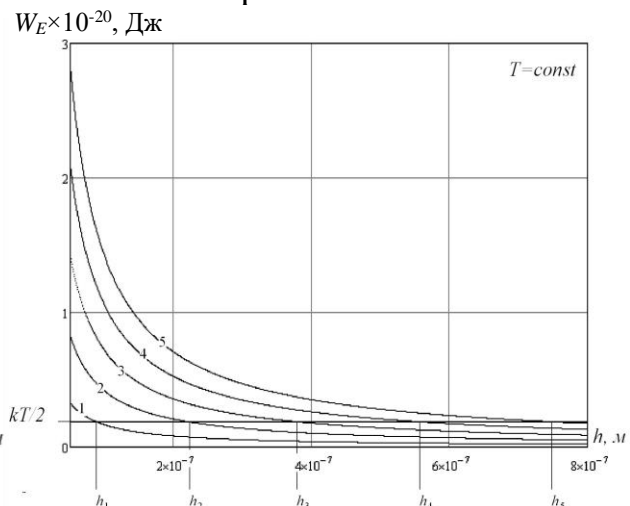


Рис. 9. Приклад визначення сумарної товщини твердого кристалічного та смектичного шару граничної плівки при $L = 0,7$: 1 – $n_A = 50$; 2 – $n_A = 100$; 3 – $n_A = 150$; 4 – $n_A = 200$; 5 – $n_A = 250$

За розробленою методикою в роботі були проведені розрахунки максимальної товщини смектичного шару граничної плівки стеаринової кислоти в залежності від числа агрегації та температури плівки для двох фазових станів – впорядкованого РК та міцелярного. Для міцелярного стану

товщина плівки визначалась як відстань на якій силового поля поверхні достатньо для повороту молекул, як показано на рис. 6.

Результати розрахунків наведені на рис. 10. Аналогічні розрахунки були проведені для нематичного шару. Згідно розрахунків, товщина нематичного шару складає приблизно $\frac{1}{4}$ від товщини смектичного шару в досліджуваному діапазоні числа агрегації та температури.

Подальші дослідження були спрямовані на розробку удосконаленої теорії молекулярної складової граничного тертя за наявності на поверхнях граничних плівок, наведених на рис. 7. За основу взята теорія граничного тертя А. Камерона. Однак, основні припущення цієї теорії, викликали ряд сумнівів.

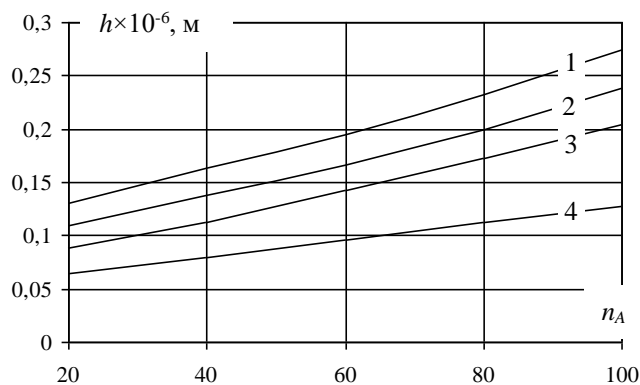


Рис. 10. Зміна товщини смектичного шару від числа агрегації молекул: 1, 2, 3 – впорядкований РК стан ($T = 0$, $T = 40^\circ\text{C}$, $T = 80^\circ\text{C}$); 4 – міцелярний РК стан при $T = 80^\circ\text{C}$

Наприклад, при розрахунку сили тертя автор нехтує мінімальним значенням потенційної енергії системи, для розрахунку взаємодії між кінцевими CH_3 – групами молекул в кристалі приймає значення енергії зв'язку для CH_2 – груп, веде розрахунок сил для довільної відстані ($3,09 \text{ \AA}$) між метильними площинами кристалу. Крім цих зауважень, зроблених

Б. В. Дерягіним, О.С. Ахматовим та іншими вченими, існує ще декілька вагомих зауважень: при розрахунку сил взаємодії між

шарами молекулярного кристалу слід враховувати теплові коливання молекул, бо саме ці коливання визначають середню відстань між молекулами за різних температур; також слід визначати гранично допустиме значення зовнішнього нормального навантаження (несуча здатність) на кристалічний шар, та не проводити розрахунки сили тертя за більших навантажень; крім того, слід враховувати фазовий стан молекул в кристалі та відповідні значення параметру порядку.

При розробці удосконаленої теорії в роботі використаний загальний закон взаємодії, який можна представити потенціалом Ленард-Джонса із складовою Штокмайєра для полярних молекул:

$$W_r = 4W_{\max} \left(\left(\frac{r_{W=0}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_{W=0}}{r} \right)^6 \right) - \frac{p^2}{r^3} f(\Theta_1, \Theta_2, \Theta_3), \quad (22)$$

де W_r – повна енергія взаємодії молекул в кристалі, Дж; W_{\max} – глибина потенціальної ями, Дж; $r_{W=0}$ – відстань, на якій енергія W_r дорівнює нулю, м.

Правий член (22) в дужках із знаком « \leftrightarrow » відповідає тяжінню молекул, лівий – відштовхуванню. Значення W_{\max} та $r_{W=0}$ залежать від фізичних властивостей кристалу. Якщо врахувати енергію теплових коливань молекул в кристалі, тоді по залежності (22) можна побудувати криву для зміни повної енергії взаємодії молекул в кристалі, а також визначити зміну відстані між молекулами, залежно від температури. На рис. 11 наведена загальна методика

визначення відстані між молекулами в кристалі, а приклад відноситься до нематичного кристалу стеаринової кислоти. Відзначимо, що складова Штокмайера складає менше 10 % від повної енергії, тому в подальших розрахунках, стосовно молекул жирних кислот, ця складова не враховувалась.

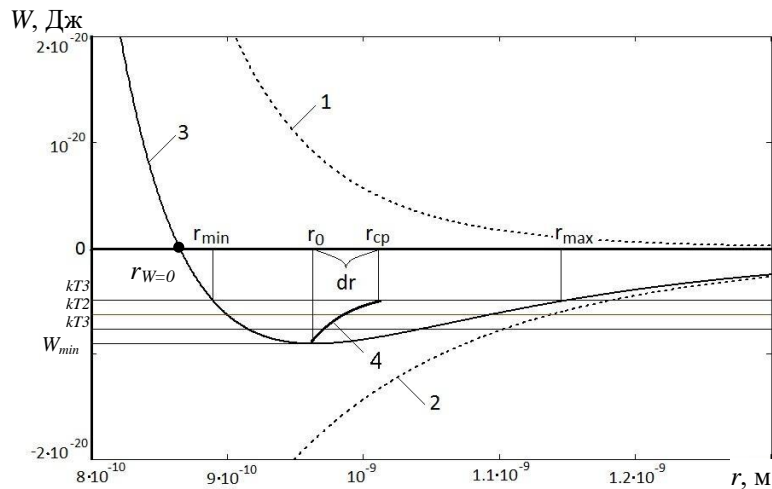


Рис. 11. Зміна енергії взаємодії молекул та відстані між ними в кристалі (на прикладі стеаринової кислоти): 1 – енергія відштовхування; 2 – енергія тяжіння; 3 – сумарна енергія; 4 – крива зміни відстані між молекулами.

Аналогічні розрахунки можуть бути проведені для будь якого молекулярного кристалу, але для смектичної або твердої кристалічної фази слід враховувати енергію теплових коливань молекул, яка дорівнює $kT/2$. З рис. 12 виходить, що приріст відстані між молекулами у функції температури може бути визначений як

$$dr(T) = r_{cp}(T) - r_0 = \frac{r_{max}(T) - r_{min}(T)}{2} - r_0. \quad (23)$$

За запропонованою методикою та залежністю (23) виконані розрахунки dr для різних кристалічних фаз, на прикладі стеаринової кислоти (див. таблицю).

Зміна відстані між молекулами в кристалі від температури

Температура	T, K	0	...	273	293	313	333	353	373
Твердий або смектичний	$dr, \text{Å}$	0	...	0,450	0,488	0,527	0,567	0,608	0,650
Нематичний	$dr, \text{Å}$	0	...	1,061	1,172	1,289	1,415	1,550	1,696

Наступним етапом теорії була розробка залежностей для визначення несучої здатності РК шарів із врахуванням температури та параметру порядку в кожній фазі. Несучою здатністю шару є нормальне питоме навантаження, достатнє для його руйнування. Загальна сила взаємодії молекул в кристалі

$$F_r = L \frac{1}{S} \cdot \frac{dW_r}{dr}, \quad (24)$$

де S – площа перетину комірки, що займає одна молекула в кристалі, з урахуванням теплових коливань, m^2 .

Несуча здатність F_H кожного рідкокристалічного шару визначалася за методикою, наведеною на рис. 12 А), а її розрахункові значення у порівняльному варіанті наведені на рис. 12 Б).

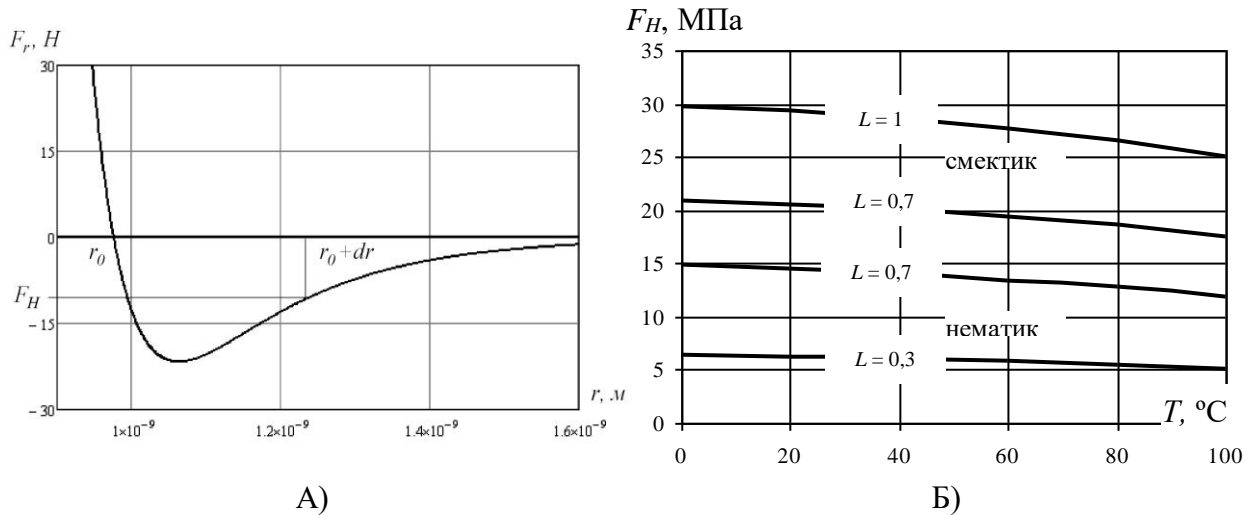


Рис. 12. Методика визначення несучої здатності кристалічного шару –А) та зміна несучої здатності шарів стеаринової кислоти від температури та параметру порядку – Б)

З рис. 12 Б) видно, що несуча здатність рідкокристалічних шарів граничної плівки нелінійно зменшується по мірі зростання температури, а її значення знаходяться в межах 5...15 МПа для нематичного шару та 17,5...30 МПа для сметтичного шару. Верхня крива при $L = 1$ відповідає несучій здатності твердого кристалу.

В подальшому були запропоновані методики визначення сили когезії між рідкокристалічними шарами граничної плівки та сили тертя в цих шарах. Сила когезії визначалася як сумарна сила Ван-дер-Ваальсової взаємодії поверхневих груп молекул сусідніх шарів, тобто враховувався закон адитивності цих сил. Виходячи з існуючих уявлень про будову рідких кристалів, запропоновано при взаємодії шарів сметтика складати сили взаємодії кінцевих метильних груп CH_3 . З іншого боку, між шарами нематика, що контактують один з одним під дією зовнішнього навантаження, не існує чіткої границі, тобто кінцеві групи молекул одного шару проникають в інший шар між його кінцевими групами. Це відбувається внаслідок більшої, у порівнянні зі сметтиком, рухомості молекул, відстані між ними в кристалі, а також внаслідок відносного зсуву центрів ваги молекул на деякий кут, що визначається з умови мінімуму потенційної енергії. При відносному зсуві двох однотипних рідкокристалічних шарів кінцеві групи молекул одного шару взаємодіють із кінцевими групами молекул іншого шару. Енергія такої взаємодії змінюється від максимуму до мінімуму на половині періоду кристалічної решітки t_x , t_y (рис. 13). Згідно рис. 13 метильна група нижнього шару знаходиться в площині XO_h та взаємодіє із шістьма (напівпростір) сусідніми групами

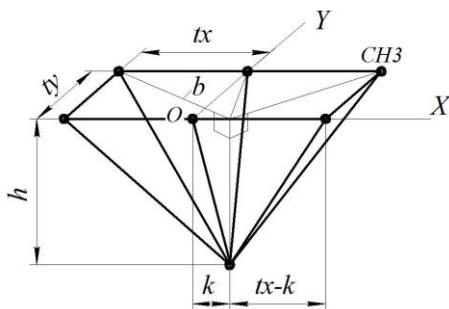


Рис. 13. Розрахункова схема до визначення сили когезії

молекул на деякий кут, що визначається з умови мінімуму потенційної енергії. При відносному зсуві двох однотипних рідкокристалічних шарів кінцеві групи молекул одного шару взаємодіють із кінцевими групами молекул іншого шару. Енергія такої взаємодії змінюється від максимуму до мінімуму на половині періоду кристалічної решітки t_x , t_y (рис. 13). Згідно рис. 13 метильна група нижнього шару знаходиться в площині XO_h та взаємодіє із шістьма (напівпростір) сусідніми групами

верхнього шару, які утворюють прямокутну решітку з параметрами t_x і t_y . При розрахунку вважаємо, що нижня метильна група зміщена по вісі X на величину k . Зміщення по вісі Y відсутнє. Тоді вираз для сумарної сили взаємодії шарів має наступний вигляд:

$$F_K(k) = 2 \sum_{y=0}^n \sum_{x=0}^n F \left(\sqrt{(t_x + k)^2 + t_y^2 + h^2} \right) + \sum_{y=0}^n \sum_{x=0}^n F \left(\sqrt{(t_x - k)^2 + t_y^2 + h^2} \right) - F \left(\sqrt{(k^2 + h^2)} \right), \quad (25)$$

де $t_x = t_y = r_0 + dr$, а множник «2» уведений для врахування метильних груп «верхнього» шару, що знаходяться в іншому напівпросторі.

Методика визначення величини dr наведена вище. Відстань h між шарами визначалася за цією ж методикою, однак були зроблені наступні припущення: для твердого кристалу $h = r_0 + dr$, де dr визначається при енергії теплових коливань молекул, що дорівнює $kT/2$; для сусідніх шарів смектика та нематика dr визначається при kT . Після виконання необхідних розрахунків були отримані закономірності зміни одиночної сили когезії на періоді кристалічної решітки (рис. 14 А)) та середньої сили когезії в залежності від температури в шарах кристалу (рис. 14 Б)). Для нематичного шару в розрахунках враховані сили зв'язку як між CH_3 – групами, так й часткою CH_2 – груп молекул. З розрахунків виходить, що на силу когезії також впливає кількість груп CH_2 в молекулі ПАР, тобто чим більше таких груп тим більше довжина вуглеводневого радикалу, й тим вище сила когезії.

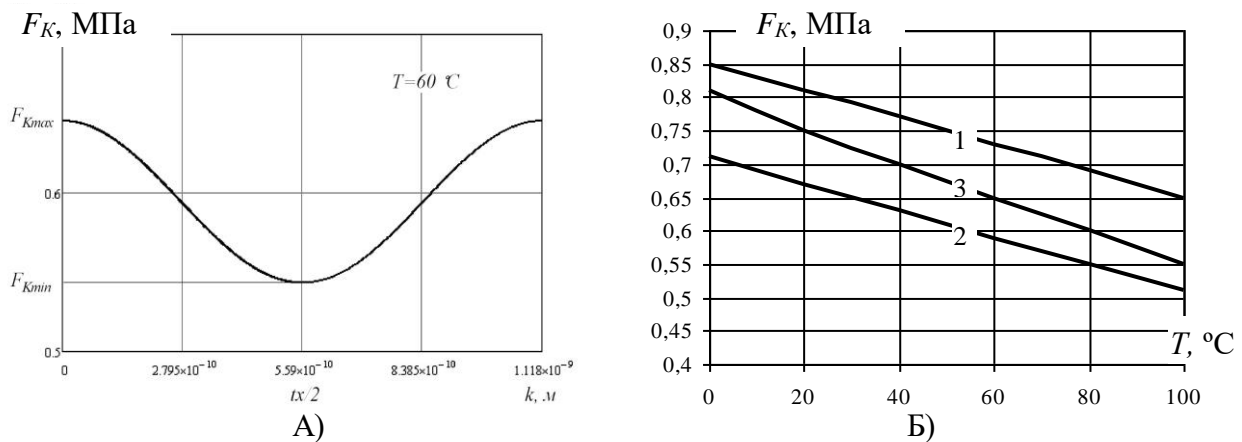


Рис. 14. Зміна сили когезії між шарами кристалу стеаринової кислоти на одному періоді решітки –А) та зміна середньої сили когезії від температури – Б):

1 – твердий кристал; 2 – смектик; 3 – нематик

Отримані закономірності та залежності для сили когезії дозволили розробити залежності для сил тертя між кристалічними шарами граничної плівки при їх відносному переміщенні. Оскільки при відносному зсуві шарів на величину $tx/2$ сила когезії змінюється від максимального до мінімального значення (рис. 14 А)), то такий зсув супроводжується витрачанням певної роботи, тобто питомої роботи молекулярної складової тертя яка дорівнює

$$A_T = \int_0^{tx/2} F_K(k) \frac{d}{d_k} - \frac{F_{Kmin} tx}{2}, \quad (26)$$

а питома сила тертя між кристалічними шарами:

$$\tau = \frac{A_T}{(tx/2)}. \quad (27)$$

Залежність (27) справедлива для твердого кристалічного та смектичного шару, однак, для нематичного шару, зважаючи на рухомість його молекул, була уведена складова сили тертя, пов'язана із компенсацією моменту сил, що діє на молекули ПАР за наявності силового поля поверхні та розраховується по залежності (14). Результати розрахунків питомої сили тертя в залежності від температури для кристалічних шарів граничної плівки наведені на рис. 15 А). З урахуванням уявлення про будову граничної плівки (рис. 7), а також розрахункових значень її товщини, була отримана закономірність зміни питомої сили тертя в плівці по товщині, приклад якої наведений на рис. 15 Б).

Згідно рис. 15 А), в максимально впорядкованій фазі питома сила тертя найбільша для твердого кристалу та найменша для смектика. В нематичній фазі сила тертя більша за смектичну фазу на 7...19 %, в залежності від температури. Якщо припустити, що по мірі збільшення товщини тієї чи іншої фази ступінь її впорядкованості зменшується, наприклад, за рахунок зменшення напруженості силового поля поверхні тертя, тоді загальна закономірність зміни питомої сили тертя по товщині граничної плівки враховує як початкові значення при максимальному L , так й закономірність зміни цього параметру в шарі (рис. 15 Б)). Однак, при побудові кривих на рис. 15 Б) були враховані також встановлені раніше властивості рідких кристалів в точці фазового переходу другого роду СРК – НРК, а саме умова їх нерозривності.

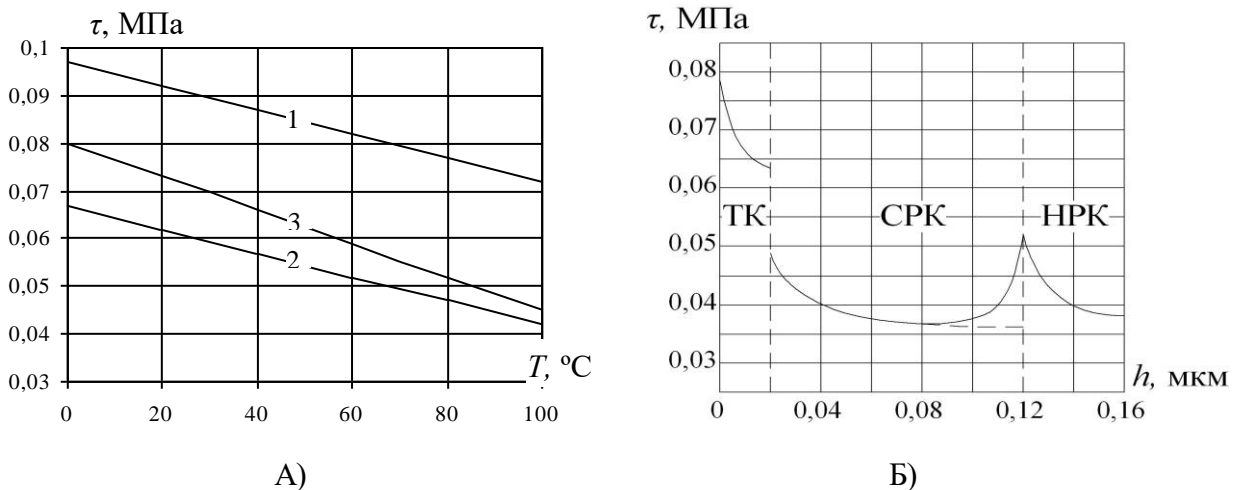


Рис. 15. Зміна сили тертя в шарах кристалу стеаринової кислоти від температури при $L = 1$ для твердого кристалу та смектика і $L = 0,7$ для нематика –А) та від товщини граничної плівки при $T = 70$ °С – Б): 1 – твердий кристал; 2 – смектик; 3 – нематик

Після проведення теоретичних досліджень трибологічних властивостей рідкокристалічних шарів граничної плівки в роботі удосконалювались математичні моделі для визначення загальної сили тертя в трибосистемах ковзання. В результаті досліджень отримані наступні залежності:

– для загальної сили тертя:

$$\sum \tau = k_C \left(\frac{\int_0^{tx/2} F_K^{CPK}(k) \frac{d}{dk} - \frac{F_{K \min} tx}{2}}{(tx/2)} \right) + k_I \left(\frac{\int_0^{tx/2} F_K^{HPK}(k) \frac{d}{dk} - \frac{F_{K \min} tx}{2}}{(tx/2)} + \frac{1}{(r_0 + dr)^2} \cdot \frac{pE_{\bar{E}} \cos(\Theta_2)}{L_p} \right) + ;$$

$$k_T \left(\frac{\int_0^{tx/2} F_K^{TK}(k) \frac{d}{dk} - \frac{F_{K \min} tx}{2}}{(tx/2)} \right) + k_M \tau_{I\bar{A}\bar{O}}$$
(28)

– для інтенсивності зношування при пружному контакті:

$$I_H = \frac{0,3}{\pi n} \sqrt{\frac{H}{(R+h)}} \cdot \frac{R^2}{(R+h)^2} \cdot \arccos\left(\frac{R-H}{R}\right),$$
(29)

де k_C , k_H , k_T , k_M – частка фактичної площі, що приходить на контакт СРК, НРК, ТК шарів та на металевий контакт; τ_{MEK} – механічна складова питомої сили тертя, МПа; n – число циклів навантажень до відділення частинки зносу; H – глибина занурення, м; R – радіус нерівності, м; h – товщина плівки, м.

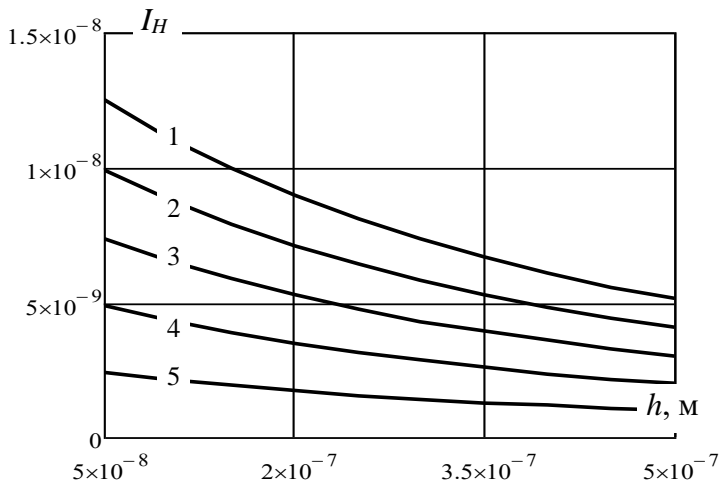


Рис. 16. Зміна інтенсивності зношування при $R = 10^{-6}$ м та $n = 0,5 \cdot 10^7$: 1 – $H/R = 0,5$; 2 – $H/R = 0,4$; 3 – $H/R = 0,3$; 4 – $H/R = 0,2$; 5 – $H/R = 0,1$

максимальна глибина занурення H обиралась за умови реалізації зовнішнього тертя. Результати розрахунків наведені на рис. 16.

П'ятий розділ присвячений дослідженням фізико-хімічних властивостей рідкокристалічних присадок та олив із цими присадками, будови та властивостей граничної плівки, сформованої з присадок. На першому етапі досліджувались в'язкісно-температурні та низькотемпературні властивості олив при додаванні до них двох типів присадок: перший – жирні кислоти, другий – трикомпонентна присадка на основі карбаміду А, стеаринової та олеїнової кислоти. Остання знаходиться в розчині у вигляді наночастинок – «аддуктів», що складаються з молекули стеаринової кислоти, оточеної пентагональними кільцями молекул карбаміду, олеїнова кислота застосовується для стабілізації «аддуктів» у розчині. Встановлені граничні концентрації присадок при їх застосуванні в оливі И-20А та осьовій Л. Також встановлений вплив концентрації присадки та напруженості електричного

Як видно з отриманої математичної моделі (29), інтенсивність зношування нелінійно залежить як від товщини граничної плівки, так й від глибини занурення. В якості прикладу закономірності зміни I_H від вказаних факторів в роботі були проведені розрахунки для граничної плівки, що складається з кристалічних шарів граничної плівки, за величину h приймали товщину граничної плівки за рис. 10, а

поля на динамічну в'язкість олив, згідно якого із зростанням концентрації в'язкість зростає до 8...10 %, а із зростанням напруженості поля для стеаринової кислоти при максимальній концентрації на першому етапі, до $0,3 \times 10^6$ В/м, в'язкість зменшується до 10 %, а при напруженості поля $0,6 \dots 1 \times 10^6$ В/м зростає на 5...10 % по відношенню до початкової. Для

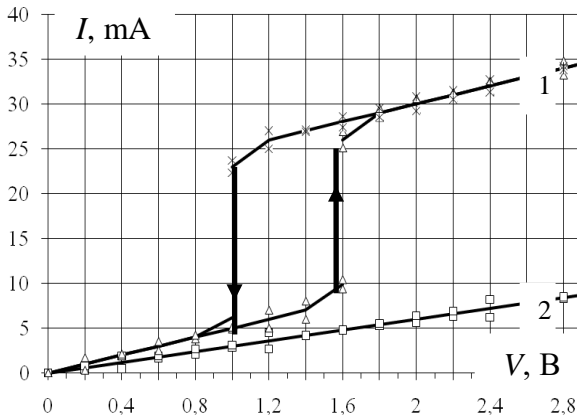


Рис. 17. Вольт-амперна характеристика оливи И-20 при 60°C:
1 – присадка стеаринової кислоти, $c = 0,6\%$; 2 – без присадки

трикомпонентної присадки в'язкість слабо залежить від напруженості поля.

Дослідження електричних властивостей граничних РК плівок в малому зазорі (≈ 3 мкм) встановили наявність у них нелінійної вольт-амперної характеристики, самовільного росту електропровідності та гістерезису, рис. 17. Тобто, побічно встановлено, що граничні плівки в рідкокристалічному стані мають сегнетоелектричні властивості, це підтверджує одну з гіпотез роботи щодо розширення ними області дії силового поля металевої поверхні.

Крім того, були досліджені електрогідродинамічні явища в оливах із присадками та встановлені граничні значення напруженості електричного поля при якій швидкість ЕГД течії стрімко зростає. Ці дослідження, на відміну від існуючих, дозволили встановити граничні значення напруженості зовнішнього поля при попередній обробці олив з присадками, вище якої фазовий стан присадки перетворюється з впорядкованого РК до монотонного який, згідно моделі (13) та рис. 5, має меншу швидкість адсорбції, тобто гіршу мастильну здатність, ніж впорядкований РК стан.

Пошукові мікрофотографічні дослідження рідкокристалічних плівок на металевих поверхнях проводились за допомогою цифрового оптичного мікроскопу із збільшенням $\times 1000$. На предметному склі були розташовані два паралельних плоских електроди із сталі ШХ15 товщиною 0,1 мм між якими встановлювався зазор 0,1 мм, з іншого боку скла змонтований нагрівач, керований терморегулятором із похибкою 0,1 °C. Таким чином, була утворена вимірювальна комірка в яку подавали пробу змащувального матеріалу, що містить присадку. Результати таких досліджень наведені на рис. 18.

Пошукові дослідження показали, що із зростанням концентрації присадки товщина плівки зростає лінійно при напруженості поля $0,1 \times 10^6$ В/м, а при збільшенні напруженості з'являється нелінійність кривої, яка тим більша, чим більша напруженість (рис. 18 Б)). Залежність товщини від напруженості поля (рис. 18 В)) має характер, близький до теоретично встановленої закономірності зміни параметру порядку L (див. рис. 6). В цілому, отримані дані підтверджують встановлений раніше зв'язок між процесами агрегації молекул у розчині та фазовими перетвореннями в цих агрегатах під дією зовнішнього силового поля та при зміні концентрації у розчині.

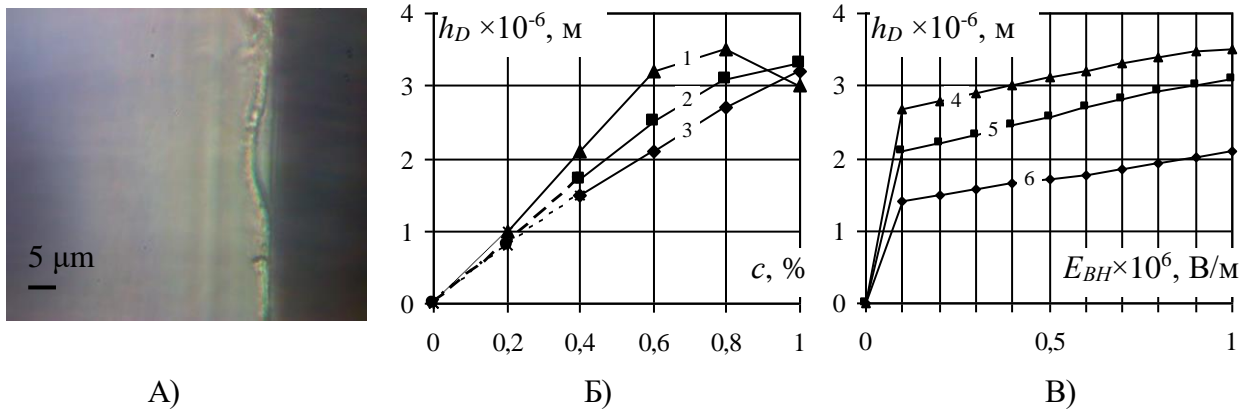


Рис. 18. Результати пошукових досліджень процесу кристалізації присадки на електродах комірки (олива И-20А ГОСТ 20799-88 + стеаринова кислота ГОСТ 6484-96):
 А) – мікрофотографія плівки смектичного типу; Б) і В) – залежності товщини плівки від концентрації присадки та напруженості електричного поля при $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$; 1 – $E_{BH} = 10^6\text{ В/м}$; 2 – $E_{BH} = 0,5 \times 10^6\text{ В/м}$; 3 – $E_{BH} = 0,1 \times 10^6\text{ В/м}$; 4 – $c = 0,8\%$; 5 – $c = 0,6\%$; 6 – $c = 0,4\%$

В подальшому були виконані експериментальні дослідження впливу концентрації присадки, температури та напруженості зовнішнього поля на товщину граничної плівки, що утворюється на металевих поверхнях. Товщина плівки вимірювалась методом «стопи» О.С. Ахматова, але згідно існуючих рекомендацій, замість металевих пластин були використані кульки із сталі ШХ15 10-го класу точності за ГОСТ 3722-81. Результати наведені на рис. 19.

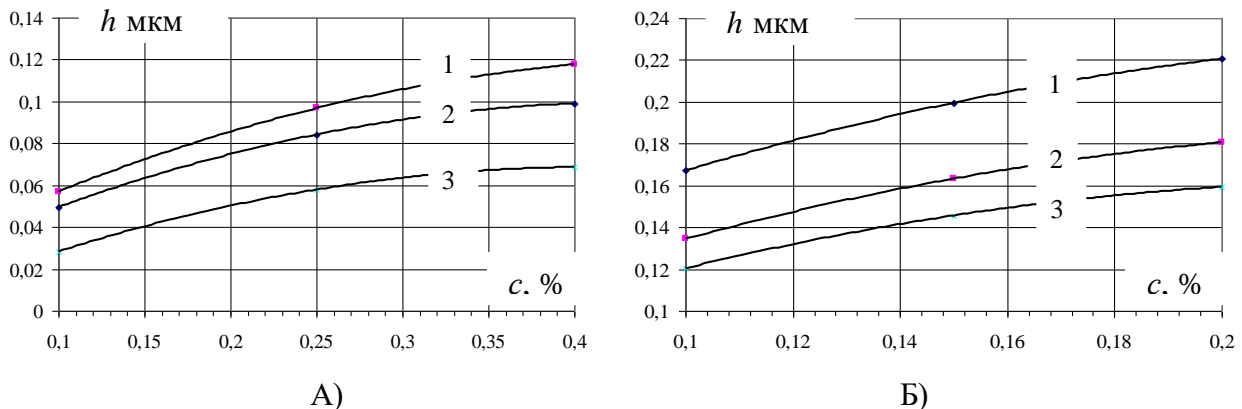


Рис. 19. Зміна товщини граничної плівки за результатами експерименту: А) – олива И-20А + стеаринова кислота при $E_{BH} = 0,1 \times 10^6\text{ В/м}$; Б) – олива И-20А + трикомпонентна присадка при $E_{BH} = 0$: 1 – $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$; 2 – $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$; 3 – $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$

При використанні стеаринової кислоти в якості присадки до індустріальної оливи отримані дві закономірності зміни товщини граничної плівки від концентрації присадки. Без дії зовнішнього електричного поля товщина плівки зростає до значення концентрації $0,15 \dots 0,2\%$, а подальший ріст концентрації змінює характер кривої (верхній графік на рис. 19 А)). Це пояснюється завершенням процесу міцелуутворення в об'ємі, коли адсорбція молекул уповільнюється. Під дією зовнішнього електричного поля характер кривих змінюється, тобто спостерігається зростання товщини плівки в усьому діапазоні зміни концентрації (нижній графік на рис. 19 А)), що підтверджує результати теоретичних досліджень процесу зміни фазового стану присадки під дією електричного поля. Температура оливи також впливає на товщину

плівки – із її збільшенням товщина зменшується, що також підтверджує теоретичні результати. Для трикомпонентної присадки (рис. 19 Б)) товщина плівки змінюється від концентрації по інших закономірностях, але температурна залежність зберігається. Із зростанням концентрації товщина плівки зростає в усьому діапазоні, причому зовнішнє електричне поле не змінює характер кривих, та практично не впливає на абсолютні значення товщини, які збільшуються приблизно на 5 %. Це говорить про стійкий агрегатний стан присадки в якому вона зберігає високу поверхневу активність та ступінь впорядкованості.

Після досліджень зміни товщини граничної плівки були проведені експериментальні дослідження її несучої здатності. Такі дослідження виконувались методом вимірювання електричного опору плівки в контакті двох металевих кульок зі сталі ШХ15 10-го класу точності. При зміні навантаження в контакті визначався електричний опір, а несуча здатність плівки встановлювалась по величині зовнішнього навантаження, при якому значення електричного опору наближається до сухого контакту металу. Результати таких досліджень наведені на рис. 20. При температурах нижчих за температуру плавлення кристалу на кривій зміни електричного опору в контакті спостерігається стрибок (рис. 20 А), крива 1), що вказує на наявність фазового переходу в граничній плівці стеаринової кислоти. Вище температури плавлення стрибок відсутній (рис. 20 А), крива 2), тобто гранична плівка утворюється з мономерів ПАР, а її властивості змінюються монотонно.

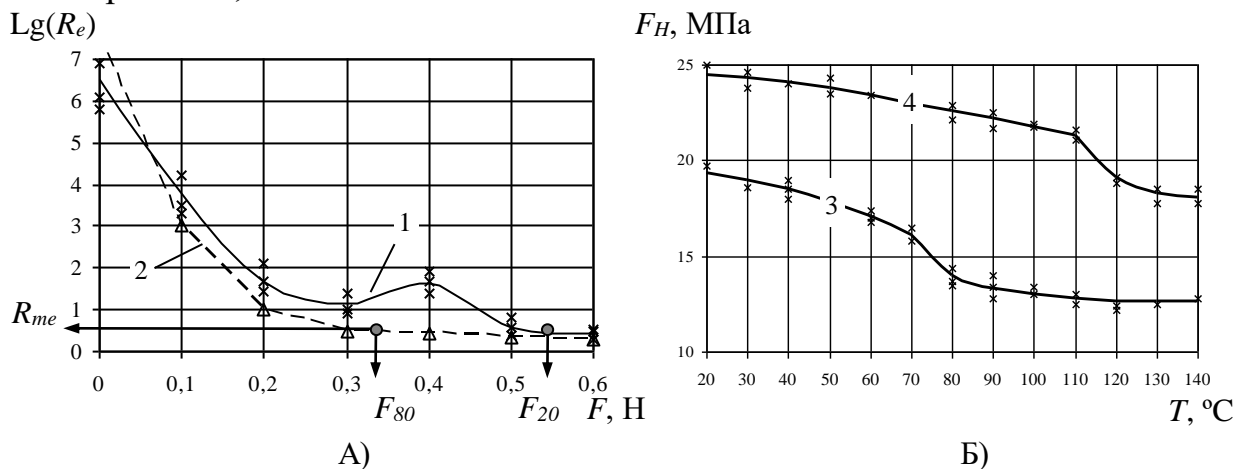


Рис. 20. Зміна електричного опору (R , Ом) граничної плівки стеаринової кислоти при $E_{BH} = 0,25 \times 10^6$ В/м – А) та зміна несучої здатності кристалічних шарів граничної плівки в залежності від температури при $E_{BH} = 0,25 \times 10^6$ В/м – Б): 1 – $T = 20$ °С; 2 – $T = 80$ °С; 3 – стеаринова кислота; 4 – трикомпонентна присадка

На рис. 20 Б) показані результати вимірів несучої здатності граничних плівок для двох різних присадок, розчинених в оліві И-20А. В кожному випадку при наближенні до температури плавлення характер кривих змінюється, що також говорить про втрату рідкокристалічного стану та відсутність фазових переходів в плівці. На кривих 3, 4 нижче температури плавлення закономірність зміни несучої здатності подібна до кривих на рис. 12 Б), а абсолютні значення, отримані в теоретичних дослідженнях для

стеаринової кислоти відрізняються від експерименту приблизно на 10 % при температурі 20 °С та на 19 % при 70 °С.

В шостому розділі наведені результати випробувань на машинах тертя СМЦ-2 і ЧКМ базових олив И-20А та Осьова Л із додаванням до них присадок. У випробуваннях на машині СМЦ-2 встановлювались закономірності зміни сили тертя та інтенсивності зношування (рис. 21, 22) пари тертя «колодка – ролик» від концентрації присадки, температури, зовнішнього навантаження та швидкості ковзання. Були використані наступні матеріали контактуючих зразків: а) – ролик зі сталі ОСЛ ГОСТ 4728-2010, колодка бронзова ЛЦ14К3К3 із заливкою Б16; б) – ролик зі сталі ОСЛ, колодка бронзова Бр04Ц4С17; в) – ролик зі сталі 38Х2МЮА, колодка бронзова БрАЖ 9-4. При дослідженні сили тертя визначався момент тертя M_T , а питома сила тертя перераховувалась по залежності

$$\tau = \frac{M_T}{R_p A_a}, \quad (30)$$

де R_p – радіус ролика, м.

При дослідженні процесу зношування зразків визначався ваговий знос колодки, m , за певний час δ , а лінійна інтенсивність зношування визначалась як

$$I_H = \frac{m}{\gamma A_a L_T} = \frac{m}{\gamma A_a v \delta}, \quad (31)$$

де L_T – шлях тертя, м; v – швидкість ковзання ролика, м/с. Шлях тертя при випробуваннях на знос був постійний і складав 1000 м. При дослідженні впливу швидкості ковзання на знос пропорційно змінювали час випробування та зовнішнє навантаження. Таким чином, на заданому рівні зберігались шлях тертя та число Герсі, тобто режим змащування.

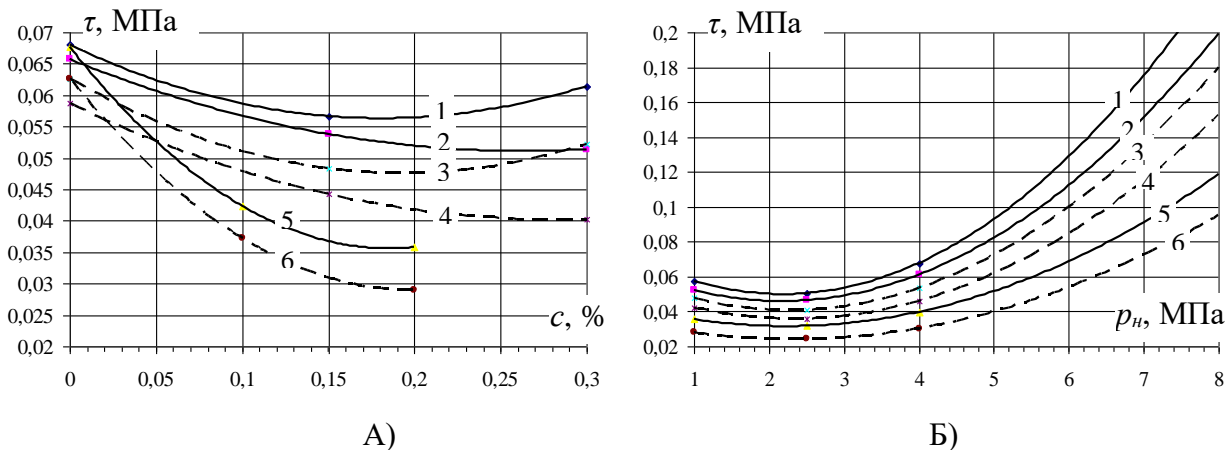


Рис. 21. Результати випробувань на машині СМЦ-2.

А) – зміна питомої сили тертя в парі «38Х2МЮА – БрАЖ 9-4» в залежності від концентрації присадки при температурі оливи 60 °С, тиску 1 МПа, швидкості 0,25 м/с; Б) – зміна питомої сили тертя в парі «38Х2МЮА – БрАЖ 9-4» в залежності від тиску при температурі оливи 60 °С, концентрації 0,3 % та швидкості 0,25 м/с: 1 – И-20А + стеаринова кислота при $E_{BH}=0$; 2 – те ж саме при $E_{BH}=0,25 \cdot 10^6$ В/м; 3 – осьова олива «Л» + стеаринова кислота при $E_{BH}=0$; 4 – те ж саме при $E_{BH}=0,25 \cdot 10^6$ В/м; 5 – И-20А + трикомпонентна присадка; 6 – осьова олива «Л» + трикомпонентна присадка.

Проведеними випробуваннями на машині СМЦ-2 встановлено, що питома сила тертя зменшується із збільшенням концентрації присадки (рис. 21 А)), при цьому для стеаринової кислоти існує область мінімуму сили тертя при концентраціях близьких до ККМ. При вищих концентраціях, без попередньої обробки електричним полем, для такого типу присадок спостерігається зростання інтенсивності зношування (криві 1 і 3), а з обробкою – інтенсивність зношування продовжує монотонно зменшуватися (криві 2 і 4). Такі дані підтверджують результати попередніх досліджень роботи по зміні товщини граничної плівки від концентрації, а також теоретичний зв'язок сили тертя із товщиною плівки у випадку, коли молекули присадки знаходяться у впорядкованому рідкокристалічному стані, що досягається обробкою зовнішнім електричним полем. Для трикомпонентної присадки мінімуму сили тертя не спостерігається (криві 5 і 6), тобто присадка зберігає впорядкований стан із максимальною поверхневою активністю.

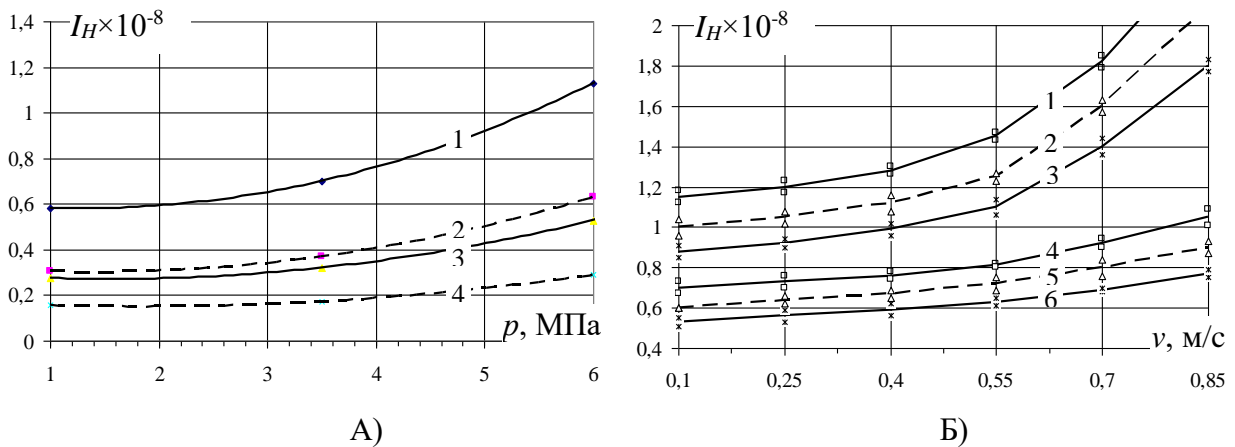


Рис. 22. Результати випробувань на машині СМЦ-2.

А) – Зміна інтенсивності зносу пари "38Х2МЮА – БрАЖ 9-4" в залежності від зовнішнього навантаження при $T=60^{\circ}\text{C}$, $c=0,2\%$ та швидкості 0,25 м/с: 1 – И-20А + стеаринова кислота при $E_{BH}=0,25 \cdot 10^6$ В/м; 2 – осьова олива «Л» + стеаринова кислота при $E_{BH}=0,25 \cdot 10^6$ В/м; 3 – И-20А + трикомпонентна присадка; 4 – осьова олива «Л» + трикомпонентна присадка.

Б) – Зміна інтенсивності зносу колодки в залежності від швидкості ковзання при температурі 60°C оливи И-20А із стеариновою кислотою та $E_{BH}=0,25 \cdot 10^6$ В/м: 1 – колодка бронза ЛЦ14К3К3, концентрація присадки $c=0,1\%$; 2 – те ж саме при концентрації присадки $c=0,3\%$; 3 – колодка бронза Бр04Ц4С17, концентрація присадки $c=0,1\%$; 4 – те ж саме при концентрації присадки $c=0,3\%$; 5 – колодка бронза БрАЖ 9-4, концентрація присадки $c=0,1\%$; 6 – те ж саме при концентрації присадки $c=0,3\%$.

При збільшенні навантаження нелінійно збільшується питома сила тертя (рис. 21 Б)). При використанні стеаринової кислоти в якості присадки, по досягненні питомого навантаження 4 МПа, сила тертя починає стрімко зростати (криві 1 і 2), тобто зовнішнє навантаження перевищує несучу здатність рідкокристалічного шару. При використанні трикомпонентної присадки в дослідному діапазоні навантажень таке явище спостерігається при більших навантаженнях (криві 3 і 4).

На рис. 22 наведені закономірності зміни інтенсивності зношування нерухомого зразка (колодки) для різних матеріалів контактуючих тіл, двох типів базових олив та двох типів присадок. Згідно отриманих закономірностей, із

зростанням концентрації інтенсивність зношування нелінійно зменшується. Так при зміні концентрації стеаринової кислоти до 0,3 % інтенсивність зношування зменшується в 4...4,5 рази в умовах зміни фазового стану присадки під дією зовнішнього електричного поля (рис. 22 А), криві 1 і 2). Аналогічний результат отриманий для трикомпонентної присадки (рис. 22 А), криві 3 і 4), однак, в даному випадку електричне поле не застосовувалось. На рис. 22 Б) наведені результати зміни інтенсивності зношування в залежності від швидкості ковзання при зберіганні ступеня навантаженості випробуваних пар тертя.

Встановлено, що при концентраціях стеаринової кислоти менших за ККМ по досягненню швидкості 0,2 м/с інтенсивність зношування швидко зростає. Таке явище пов'язано із темпом процесу адсорбції присадки який, в свою чергу залежить від числа агрегації молекул. В цілому, проведені дослідження підтверджують основні теоретичні результати по впливу числа агрегації (або концентрації) на процес фізичної адсорбції ПАР, несучу здатність граничної плівки, силу тертя та інтенсивність зношування пар ковзання. Паралельні вимірювання зносу контртіла – сталюого ролика встановили аналогічну закономірність для його інтенсивності зношування, однак абсолютні значення цієї інтенсивності менші за інтенсивність зношування колодки на величину, що пропорційна відношенню границь міцності контактуючих матеріалів.

Випробування мастильних матеріалів на ЧКМ виконувались у відповідності до ГОСТ 9490-75. Випробуванням підлягали олива И-20А і осьова Л при додаванні до них стеаринової кислоти та запропонованої трикомпонентної присадки (рис. 23). Проведеними випробуваннями встановлено, що із зростанням концентрації стеаринової кислоти до значення ККМ зменшуються діаметр плями зносу d_H та індекс задиру I_3 , збільшується критичне навантаження P_{KP} , а при подальшому збільшенні концентрації ці показники змінюються зворотно (криві 1 і 2). При застосуванні обробки зовнішнім електричним полем зворотній хід кривих при концентраціях більших за ККМ відсутній (криві 3 і 4).

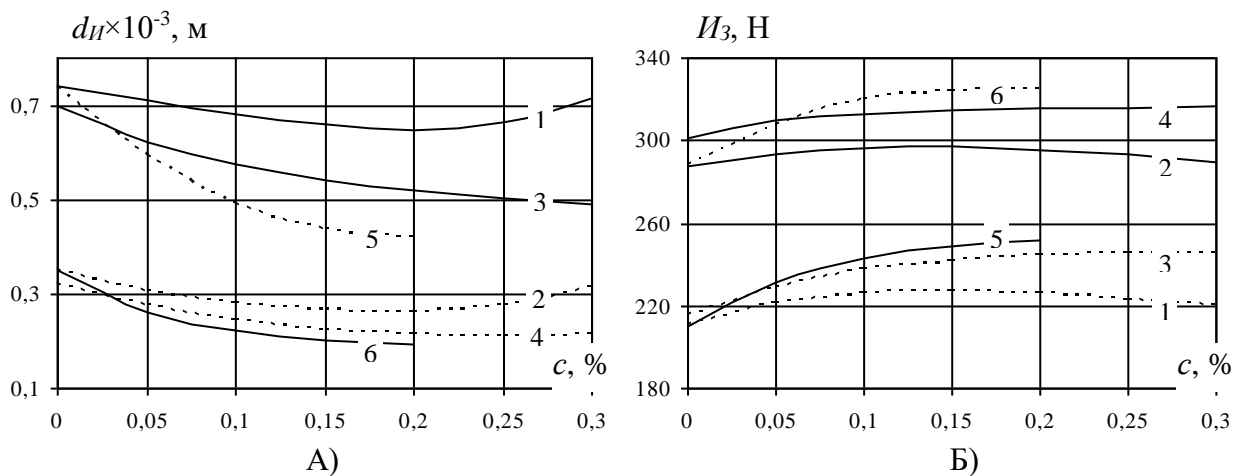


Рис. 23. Результати випробувань на машині ЧКМ:

А) – зміна діаметру плями зносу; Б) – зміна індексу задиру; 1 – И-20А + стеаринова кислота при $E_{BH} = 0$; 2 – осьова Л + стеаринова кислота $E_{BH} = 0$; 3 і 4 – те ж саме при $E_{BH} = 0,25 \times 10^6$ В/м; 5 – И-20А+трикомпонентна присадка при $E_{BH} = 0$; 6 – осьова Л + трикомпонентна присадка при $E_{BH} = 0$

Згідно проведених випробувань на машині ЧКМ встановлено, що концентрація присадки найбільше впливає на діаметр плями зносу (рис. 23 А)), ніж на індекс задиру (рис. 23 Б)). Так при використанні стеаринової кислоти досягається зменшення плями зносу на 32 % для оливи И-20А та на 35 % для осьової Л. Застосування ж трикомпонентної присадки зменшує пляму зносу відповідно на 42 % та 43 %. Індекс задиру збільшується на 10 % для стеаринової кислоти та на 15 % для трикомпонентної присадки. В проведених дослідженнях також встановлювався вплив концентрації присадки на критичне навантаження та навантаження зварювання. Згідно отриманих результатів, критичне навантаження для оливи И-20А змінюється з 617 Н до 657 Н при використанні стеаринової кислоти, та з 617 Н до 735 Н при використанні трикомпонентної присадки. Для осьової оливи критичне навантаження змінюється відповідно з 1235 Н до 1303 Н та з 1235 Н до 1381 Н. Навантаження зварювання не змінюється для обох присадок в досліджуваному діапазоні концентрацій. Зважаючи на отримані результати можна рекомендувати випробувані присадки в якості протизношувальних та антифрикційних для пар тертя ковзання.

У цьому розділі запропонована методика вибору потрібної концентрації рідкокристалічної присадки до базових олив; обґрунтовані параметри пристроїв для електричної обробки олив із присадками, а також наведені результати стендових та експлуатаційних випробувань різних за призначенням технічних систем. При розробці методики вибору потрібної концентрації присадки головним критерієм є мінімально достатній час формування рідкокристалічної граничної плівки на дискретних ділянках поверхонь тертя ковзання, який визначався за умови.

$$\delta_{\min} \leq \frac{v}{t}, \quad (32)$$

де v – відносна швидкість ковзання, м/с; t – крок мікронерівностей поверхні, м.

Виконуючи умову (32) та застосовуючи результати теоретичних досліджень часу фізичної адсорбції рідкокристалічних агрегатів ПАР, в роботі отримані номограми для вибору концентрації присадки в залежності від температури в зазорі, кроку нерівностей та швидкості ковзання. Приклад такої номограми для стеаринової кислоти наведений на рис. 24.

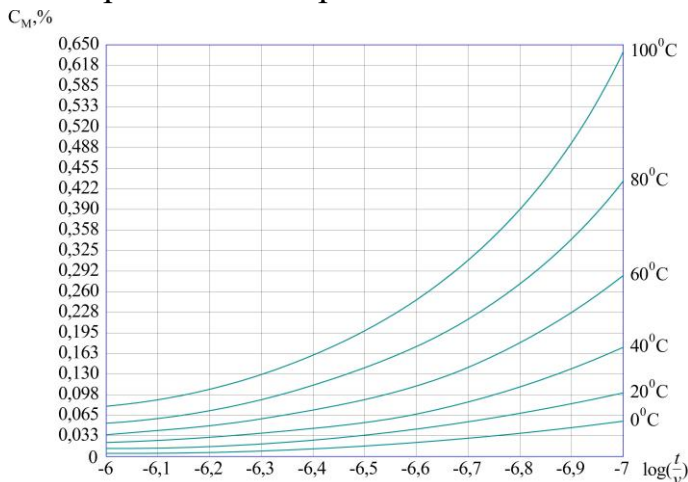


Рис. 24. Приклад номограми для вибору потрібної концентрації присадки

Аналогічні номограми можуть бути побудовані для інших типів присадок, однак, для кожного з них слід враховувати не лише число агрегації, а й параметр порядку молекул в агрегаті, як це було враховано у математичній моделі (17). Наприклад, рекомендації з вибору потрібної концентрації стеаринової кислоти (рис. 24) є справедливими лише при застосуванні запропонованого способу зміни фазового стану

(попередня електрична обробка). З іншого боку, для трикомпонентної присадки застосовувати цей спосіб не потрібно.

На заключному етапі роботи були проведені стендові та експлуатаційні випробування технічних систем із застосуванням способу електричної обробки олив в циркуляційних системах змащування та рекомендацій з вибору потрібної концентрації присадки. В дисертаційній роботі наведені результати стендових випробувань моторно-осьових підшипників локомотивів ВЛ11М, згідно яких, застосування рідкокристалічних присадок до осьової оливи у поєднанні із розробленими рекомендаціями по вибору потрібної концентрації та способом електричної обробки осьової оливи призводить до збільшення ресурсу вкладиша підшипника до 3 разів, в залежності від умов роботи.

Також в роботі проведені експлуатаційні випробування бензинових та дизельних двигунів внутрішнього згоряння при застосуванні в системі змащування пристроїв для електричної обробки олив. По результатах випробувань встановлено, що після 500 км пробігу компресія в циліндрах двигунів легкових автомобілів ВА32106 та НИВА Chevrolet збільшується в середньому на 10 % від початкової. Випробування дизельного двигуна ISUZU 6HK1 екскаватора НІТАСНІ-330 показали, що при застосуванні електричної обробки оливи після встановлення пристрою для такої обробки змінюється характер падіння тиску в головній магістралі двигуна.

Результати досліджень роботи також впроваджені при організації автоматизованого змащування рейок в кривих ділянках колії Харківського метрополітену. Встановлено, що застосування стаціонарних систем змащування у поєднанні із розробленими рекомендаціями по вибору змащувального матеріалу, типу та потрібної концентрації присадки до нього дозволили зменшити боковий знос рейок у 2...2,5 рази.

У додатках наведені приклади розрахунків, що велися в роботі по розроблених моделях, а також інформація про впровадження результатів.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено наукову проблему розширення діапазону нормального зношування та мінімуму тертя в трібосистемах ковзання ТТЕМ при граничному мащенні шляхом покращення мастильної здатності РК присадок до базових олив забезпеченням фазового стану таких присадок в розчині оливи на рівні, що відповідає їх максимальній поверхневій активності. Основні наукові і практичні результати роботи:

1. Розроблена модель трібологічної системи ТТЕМ при граничному мащенні, яка на відміну від відомих моделей, визначає взаємозв'язки між фазовим станом РК присадки на вході в систему та процесом фізичної адсорбції присадки на поверхнях тертя, товщиною і несучою здатністю граничної плівки, утвореної з такої присадки, а також вихідними параметрами трібосистеми – загальною питомою силою тертя та інтенсивністю зношування. Згідно розробленої моделі, головними критеріями мастильної здатності РК

присадок до базових олив є число агрегації молекул, параметр порядку та ступінь поверхневої активності агрегату.

2. Розкриті фізичні основи процесу агрегації молекул РК присадки в базовій оливі та, із використанням термодинамічного підходу, розроблена математична модель для визначення числа агрегації полярних молекул в розчині базової оливи. Встановлено, що число агрегації молекул РК присадки прямо пропорційне концентрації присадки та зворотно пропорційне температурі розчину, воно змінюється від 1 молекули для мономерного стану при концентраціях менших за ККА та до 500 молекул при концентраціях більших за ККА при робочих температурах олив ТТЕМ. В залежності від числа агрегації та молекулярної будови вперше запропоновано чотири імовірних фазових стани РК присадки в базовій оливі, а саме: мономерний – при концентраціях менших за ККА; димерний – при концентраціях близьких до ККА; міцелярний рідкокристалічний – при концентраціях вищих за ККА; впорядкований рідкокристалічний – при концентраціях вищих за ККА. Кожний стан має власний параметр порядку молекул та ступінь поверхневої активності, яка визначається сумарним електричним дипольним моментом агрегату.

3. З урахуванням фізичних основ процесу агрегації молекул РК присадки вперше розроблена математична модель для визначення часу фізичної адсорбції впорядкованих агрегатів присадки. Згідно розробленої моделі, час фізичної адсорбції знаходиться в діапазоні від 10^{-6} с для мономерів до 10^{-9} с для агрегатів із числом агрегації 500, при відстані до поверхні 1...2 мкм та параметром порядку близьким до 1, що відповідає максимальному ступеню поверхневої активності. У випадку, коли молекули присадки формують у розчині «зворотні» міцели, їх ступінь поверхневої активності наближається до нуля, а фізична адсорбція обмежується відстанню, на якій напруженість силового поля поверхні достатня для повороту молекул. Проведеними розрахунками встановлені значення такої напруженості, яка знаходиться в межах $0,4...0,8 \times 10^6$ В/м, що суттєво уповільнює адсорбцію з міцел.

4. За наявності в об'ємі базової оливи агрегатів присадки із високим ступенем поверхневої активності на поверхнях тертя утворюється гранична плівка, яка має доменну будову та сегнетоелектричні властивості, завдяки яким розширюється область дії силового поля металеві поверхні тертя. З урахуванням таких властивостей плівки, а також характеристик фазових станів РК присадки в роботі удосконалена теорія молекулярної складової граничного тертя за А. Камероном. В цій теорії вперше запропоновані теоретичні основи розрахунку товщини РК шарів граничної плівки, несучої здатності такої плівки, сил когезії та тертя в РК шарах плівки. Встановлено, що найбільшу товщину в граничній плівці має смектичний шар, а товщина менш впорядкованого нематичного шару складає $\frac{1}{4}$ від смектичного. Найменшу несучу здатність, від 4 МПа до 15 МПа, має нематичний шар, несуча здатність смектичного шару вдвічі перевищує нематичний, а твердий молекулярний кристал має найбільшу несучу здатність. Сили ж когезії та тертя в кристалічних шарах граничної плівки змінюються прямо пропорційно ступеню впорядкованості лише в межах окремого шару. Встановлено, що при терті

нематичних шарів питома сила тертя більша за тертя смектичних шарів на 30...50 %, тобто смектичні шари мають кращу мастильну здатність. В загальному випадку, співвідношення сили когезії та тертя між РК шарами складає приблизно $8/1 \dots 10/1$, на відміну від $2/1$ в теорії А.Камерона.

5. На основі запропонованої теорії тертя виконано удосконалення математичних моделей для визначення загальної питомої сили тертя та інтенсивності зношування трібосистем ковзання при пружному контакті. З отриманих моделей встановлено, що при зовнішніх навантаженнях, які не перевищують несучої здатності граничної плівки РК будови, сили тертя та інтенсивність зношування мінімальні, вони визначаються переважним тертям між РК шарами плівки та зношуванням внаслідок фрикційної втоми. Інтенсивність зношування при граничному мащенні нелінійно зменшується в 1,7...2,2 рази при зростанні товщини граничної плівки з 0,05 мкм до 0,5 мкм, в залежності від глибини занурення, або від зовнішнього навантаження.

6. Вперше встановлені закономірності впливу головних характеристик впорядкованих агрегатів РК присадок на фізико-хімічні та електричні властивості олив та граничної плівки. На основі отриманих закономірностей визначені граничні значення концентрації присадок – жирних кислот, як таких, що утворюють в розчині «зворотні» міцели та запропонованої в роботі трикомпонентної присадки, яка зберігає свій впорядкований стан у розчині. Для жирних кислот встановлені значення напруженості електричного поля при якій її агрегати змінюють свій фазовий стан з РК міцелярного на РК впорядкований або на мономірний. Для впорядкованого РК стану така напруженість складає $0,2 \dots 0,5 \times 10^6$ В/м, для мономірного – $0,5 \dots 1 \times 10^6$ В/м. Дослідженнями електричних властивостей граничної плівки встановлені самовільне зростання електропровідності та гістерезис вольт-амперної характеристики в малому зазорі ≈ 3 мкм, це підтверджує гіпотезу роботи щодо наявності сегнетоелектричних властивостей в РК плівці.

7. Вперше отримані закономірності зміни товщини та несучої здатності граничної плівки РК будови, в залежності від концентрації присадки, температури та напруженості зовнішнього поля. Встановлено, що для стеаринової кислоти без дії зовнішнього електричного поля товщина плівки зростає до значення концентрації 0,15...0,2 %, а подальший ріст концентрації приводить до зменшення товщини. При попередній електричній обробці оливи з цією присадкою досягається зростання товщини в усьому досліджуваному діапазоні. Так, при збільшенні концентрації до 0,4 % товщина збільшується в 1,8...2,2 рази. При використанні трикомпонентної присадки попередня електрична обробка не впливає на характер зміни товщини плівки, вона зростає в 1,6...1,8 рази при збільшенні концентрації з 0 до 0,2 %. При зростанні температури несуча здатність плівки нелінійно зменшується, при чому до температури плавлення характер експериментальної кривої збігається із теоретичною кривою. Встановлені температури плавлення для двох типів досліджуваних присадок, вони складають 70 °С для стеаринової кислоти та 110 °С для трикомпонентної присадки, що визначає їх граничний діапазон застосування при роботі ТТЕМ.

8. Випробуваннями трібосистем ковзання ТТЕМ на машинах тертя вперше встановлені закономірності зміни питомої сили тертя та інтенсивності зношування в залежності від концентрації РК присадок, їх фазового стану в базовій оливі, зовнішнього навантаження та швидкості ковзання. Встановлено, що для жирних кислот мінімум сили тертя та інтенсивності зношування досягається при застосуванні попередньої електричної обробки при концентраціях 0,25...0,3 %. Для трикомпонентної присадки попередня обробка не впливає на питому силу тертя та інтенсивність зношування, а ці показники залежать лише від концентрації присадки, ступеня її поверхневої активності та умов роботи трібосистем. При збільшенні контактного тиску в трібосистемі питома сила тертя нелінійно змінюється. На початковому етапі спостерігається зменшення сили тертя до області мінімуму при зовнішньому навантаженні 2,5 МПа, що відповідає розподілу поверхонь тертя через граничну плівку РК будови по фактичній площі контакту. Із збільшенням навантаження зростає частка площі контакту, на якій РК гранична плівка руйнується, тобто зростає частка механічної складової сили тертя. Для стеаринової кислоти такі явища стрімко розвиваються по досягненні навантаження 2,5...3 МПа, а для трикомпонентної присадки – 3,5...4,5 МПа.

9. Вперше встановлено, що із зростанням концентрації стеаринової кислоти від 0 до 0,4 % інтенсивність зношування зменшується нелінійно в 2,8...3,2 рази при впорядкованому РК стані. Для трикомпонентної присадки при зростанні концентрації від 0 до 0,2 %, інтенсивність зношування зменшується в 3,5...3,8 рази. Окрім концентрації присадки, на інтенсивність зношування суттєво впливають температура оливи та швидкість ковзання. Встановлені граничні значення швидкості ковзання, вище якої інтенсивність зношування стрімко зростає. Для стеаринової кислоти гранична швидкість знаходиться в межах 0,55...0,7 м/с, для трикомпонентної присадки в межах 0,65...0,85 м/с. Також встановлена зміна електричного опору в контакті в залежності від концентрації та фазового стану присадки. Електричний опір припрацьованої пари на початковому етапі тертя зростає нелінійно та при досягненні деякого часу стабілізується. Це свідчить про насичення вторинних структур, що утворюються при граничному мащенні полярною фазою присадки. При збільшенні концентрації вказаних присадок спостерігається збільшення стабілізованого значення електричного опору та зменшення часу до стабілізації. Це підтверджує позитивний вплив концентрації РК присадки на еволюцію вторинних структур при граничному мащенні трібосистем ТТЕМ.

10. Стандартні випробування оливи ТТЕМ із РК присадками на чотирьохкульковій машині підтвердили можливість застосування таких присадок в якості протизношувальних. Встановлено, що при раціональних концентраціях, вони зменшують діаметр плями зносу на 30...45 %, підвищують індекс задиру базових оливи до 15 % та критичне навантаження до 12 % та не впливають на навантаження зварювання.

11. За результатами теоретичних та експериментальних досліджень запропоновано 2 методи покращення мастильної здатності РК присадок до оливи ТТЕМ, а саме: для присадок, що зберігають впорядкований РК стан в

оливі та присадок, що утворюють в оливі «зворотні» міцели. Для першого типу число агрегації, інтенсивність фізичної адсорбції та трібологічні властивості регулюються значенням концентрації. Для другого типу ці властивості регулюються не лише концентрацією, а й напруженістю зовнішнього поля.

12. Надані практичні рекомендації по впровадженню запропонованих методів в системах змащування ТТЕМ. До них відносяться: методика вибору потрібної концентрації РК; рекомендації по реалізації попередньої електричної обробки олив із присадками. Такі рекомендації були апробовані та підтвердили свою ефективність при проведенні стендових та експлуатаційних випробувань трібосистем ТТЕМ. Стендовими випробуваннями моторно-осьових підшипників локомотивів встановлено підвищення ресурсу вкладишів в 2,5...3 рази, що призводить до економічного ефекту при експлуатації залізниць України до 51 тис. грн. на один локомотив ВЛ11М. Експлуатаційними випробуваннями двигунів внутрішнього згорання автомобільної та землерійної техніки встановлено, що при використанні попередньої електричної обробки моторної оливи в системі змащування спостерігається зростання компресії в циліндрах до 10 %, а тиск в головній масляній магістралі зростає після 700...800 мото-годин до 6,5 % на холостих обертах та до 25 % на максимальних обертах, після чього швидкість його падіння зменшується на 60...70 %. Експлуатаційними випробуваннями трібосистеми «колесо – рейка» метрополітену в кривій ділянці колії встановлено, що при використанні методики вибору потрібної концентрації РК присадки при реалізації змащування рейок їх знос зменшується в 2...2,5 рази.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Монографії:

1. Лысыков Е.Н. Надмолекулярные структуры жидких смазочных сред и их влияние на износ технических систем [Монография] / Е.Н. Лысыков, В.Б. Косолапов, С.В. Воронин. – Харьков: ЭДЭНА, 2009. – 274 с. *Здобувачем виконаний аналіз стану надмолекулярних структур в оливах, механізму формування та властивості граничної плівки, запропонована модель для визначення напруженості силового поля поверхні тертя, виконані дослідження товщини та несучої здатності граничної плівки при електростатичній обробці оливи, проведені випробування трібосистем на машинах тертя в умовах електростатичної обробки олив.*

У фахових виданнях:

2. Лисіков Є.М. Експлуатаційні випробування аксіально-поршневих насосів в умовах обробки РР зовнішнім ЕП / Є.М. Лисіков, С.В. Воронін // Збірник наукових праць УкрДАЗТ. – Харків: УкрДАЗТ, 2004. – Вип. 58. – С.58-62. *Здобувачем запропоновані параметри пристрою обробки, програма та методика випробувань, особисто отримані результати випробувань.*

3. Лисіков Є.М. Формування локальних електричних полів на продуктах зносу поверхонь тертя гідроприводів колійних та будівельних машин / Є.М. Лисіков, С.В. Воронін, О.С. Шуліка, Є.А. Бобров // Збірник наукових праць УкрДАЗТ. – Харків: УкрДАЗТ, 2005. – Вип. 66. – С.112-117. *Здобувачем*

обґрунтовано величину локального електричного поля з урахуванням діелектричної проникності оливи.

4. Лысиков Е.Н. Формирование двухслойной смазки на поверхностях трения гидроприводов при обработке рабочей жидкости электростатическим полем / Е.Н. Лысиков, С.В. Воронин, А.С. Шулика // Вибрация машин: измерение, снижение, защита. – Донецк: ДонНТУ, 2005. – Вып. 2. – С.68-70. *Здобувачем виконаний розрахунок товщини адсорбційного шару ПАР.*

5. Лысиков Е.Н. Физические основы интенсификации процесса самоорганизации узлов трения гидроприводов путевых и строительных машин в режиме граничной смазки / Е.Н. Лысиков, С.В. Воронин, А.С. Шулика // Вісник НТУ "ХП". – Тематичний випуск «Автомобіле- і тракторобудування»: зб. наук. праць. – Харків: НТУ «ХП», 2005. – Вип.10. – С.83-86. *Здобувачем запропонована модель фізичної адсорбції ПАР на поверхнях продуктів зносу.*

6. Лысиков Е.М. Взаємодія молекул ПАР моторних олив в адсорбційному шарі на поверхнях тертя двигунів внутрішнього згорання / Е.М. Лысиков, С.В. Воронін, Г.М. Афанасов // Вісник НТУ "ХП". – Тематичний випуск «Автомобіле- і тракторобудування»: зб. наук. праць. – Харків: НТУ «ХП», 2005. – Вип. 13. – С.75–79. *Здобувачем запропонована фізична модель молекули ПАР в оливі.*

7. Лысиков Е.М. Механізм формування граничних змащувальних шарів з багатокомпонентних середовищ рідких мастильних матеріалів / Е.М. Лысиков, С.В. Воронін, К.М. Губін, С.М. Солонинченко // Збірник наукових праць УкрДАЗТ. – Харків: УкрДАЗТ, 2006. – Вип. 73. – С.72-79. *Здобувачем запропонована математична модель для визначення силового поля поверхні.*

8. Лысиков Е.Н. Перспективы использования жидких кристаллов в качестве присадок для улучшения эксплуатационных свойств жидких смазочных сред путевых и строительных машин / Е.Н. Лысиков, С.В. Воронин // Збірник наукових праць УкрДАЗТ. – Харків: УкрДАЗТ, 2008. – Вип. 91. – С.101-109. *Здобувачем виконаний порівняльний аналіз властивостей адсорбційних шарів ПАР та рідких кристалів.*

9. Воронін С.В. Надмолекулярні структури присадки й механізм формування мастильного шару / С.В. Воронін, В.В. Ткач // Вісник Донецького інституту автомобільного транспорту. – Донецьк: ДонІАТ, 2009. – Вип. 1. – С.367-371. *Здобувачем виконаний аналіз впливу стану надмолекулярних структур присадки на формування мастильного шару та розкрита природа силового поля поверхні тертя.*

10. Воронін С.В. Вплив напруженості зовнішнього електростатичного поля на товщину змащувальної плівки / С.В. Воронін, В.В. Ткач // Механіка та машинобудування. – 2009.– № 1. – С.58 – 63. *Здобувачем обґрунтований діапазон напруженості електростатичного поля, що досліджується.*

11. Лысиков Е.Н. Повышение ресурса гидравлического оборудования путем использования электрических полей / Е.Н. Лысиков, С.В. Воронин // Вісник Донбаської державної машинобудівної академії. – Краматорськ: ДДМА, 2010. – № 1(18). – С.176-181. *Здобувачем запропонована методика вибору параметрів пристроїв для електричної обробки гідравлічних олив із присадками.*

12. Воронін С.В. Вплив факторів навантаження та товщини граничної змащувальної плівки на строк служби підшипників ковзання при пружно-пластичному контакті деталей / С.В. Воронін, В.В. Ткач // Вісник Донецького інституту залізничного транспорту. – Донецьк: ДонІЗТ, 2011. – Вип. 25. – С.107-111. *Здобувачем встановлений домінуючий вид мащення підшипників та визначений напрям теоретичного дослідження.*

13. Воронін С.В. Формування доменів рідких кристалів у змащувальних матеріалах під дією зовнішніх силових полів / С.В. Воронін // Збірник наукових праць УкрДАЗТ.– Харків: УкрДАЗТ, 2011. – Вип. 127. – С.213-219.

14. Лысыков Е.Н. Интенсификация процесса адсорбции молекул присадки на поверхностях трения технических систем / Е.Н. Лысыков, С.В. Воронин // Проблемы тертя та зношування: наук.-техн. зб.– К.: НАУ, 2012.– Вип. 57. – С.273-279. *Здобувачем запропоновані фізичні основи інтенсифікації адсорбції ПАР та виконаний аналіз експериментальних досліджень.*

15. Воронін С.В. Оцінка несучої здатності та коефіцієнту тертя нематичного граничного шару / С.В. Воронін // Проблеми трибології. – 2013. – № 4(70). – С.109-113.

16. Voronin S.V. The research of tribological characteristics of smectic layer of boundary film / S.V. Voronin, V.O. Stefanov // Проблеми трибології. – 2014. – № 2(72). – С.58-64. *Здобувачем запропоновані теоретичні основи розрахунку несучої здатності, сил когезії та тертя в шарах смектичного рідкого кристалу.*

17. Воронін С.В. Дослідження електричних властивостей олив та робочих рідин будівельних машин / С.В. Воронін, Д.В. Онопрейчук, О.В. Кебко, І.В. Ляшенко // Збірник наукових праць УкрДАЗТ. – Харків: УкрДАЗТ, 2014. – Вип. 144. – С.101-106. *Здобувачем запропонований метод дослідження електричних властивостей та виконаний аналіз експериментальних даних.*

18. Ремарчук М.П. Вплив в'язкості рідини на процес гідродинамічного змащування в рухомих з'єднаннях із зворотньо-поступальним рухом / М.П. Ремарчук, С.В. Воронін // Праці ТДАТУ. – Мелітополь: ТДАТУ, 2014. – Вип. 14. – т.2. – С. 155-164. *Здобувачем виконані та проаналізовані експериментальні дослідження впливу електричного поля на в'язкість робочої рідини.*

19. Воронін С.В. Вплив фазового стану присадки на товщину рідкокристалічних шарів граничної плівки / С.В. Воронін // Збірник наукових праць УкрДАЗТ.– Харків: УкрДАЗТ, 2015. – Вип. 151. – Т.2. – С. 56-62.

20. Воронін С.В. Розробка трибофізичних основ мастильної здатності рідкокристалічних присадок до базових олив / С.В. Воронін // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2015. – Т. 3, N 7(75). – С. 53-57. – Режим доступу : DOI : 10.15587/1729-4061.2015.44389.

У закордонних періодичних виданнях:

21. Voronin S.V. Increase in resource of slider bearings by means of formation intensification of boundary lubricating layer / S.V. Voronin, I.S. Grunyk, V.V. Tkach // Nauka i studia: Przemysl, 2013. – № 7(75). – p. 18 – 31. *Здобувачем*

запропоновані фізичні основи підвищення ресурсу підшипників та виконаний аналіз проведених теоретичних досліджень.

22. Воронин С.В. Исследование антифрикционных свойств присадок к маслам для технических систем транспорта при воздействии электрического поля [Электронный ресурс] / С.В. Воронин, И.С. Грунык // Современные проблемы науки и образования – 2013. – № 4. – 6 с. – Режим доступа к журн.: www.science-education.ru/110-9907. *Здобувачем розроблені фізичні уявлення про вплив рідкокристалічного стану молекул ПАР в базовій оливі на їх антифрикційні властивості.*

23. Воронин С.В. Влияние электрического и магнитного поля на механизм действия присадок к маслам / С.В. Воронин, А.В. Дунаев // Трение и износ. – 2015. – Т.36. – № 1. – С.41-49. *Здобувачем виконані дослідження електрогідродинамічних явищ в оливах, впливу електричного поля на товщину і несучу здатність граничної плівки, тертя в трибосистемах.*

24. Воронин С.В. Влияние концентрации присадки в базовом масле на электрические свойства граничной смазочной пленки / С.В. Воронин // Высшая школа. – 2015. – № 10. – С.60-63.

Матеріали та тези конференцій:

25. Воронін С.В. Вплив надмолекулярних агрегатів змащувальних середовищ на знос вузлів тертя технічних систем / С.В. Воронін // Матеріали Х-ї міжвузівської науково-практичної конференції «Можливості використання методів механіки для розв'язання питань безпеки в умовах надзвичайних ситуацій» (Харків, 9 грудня 2011 р.). – Харків: Національний університет цивільного захисту України, 2011. – С.30-31.

26. Лысиков Е.Н. Влияние наноструктур присадки на трение и износ в технических системах / Е.Н. Лысиков, С.В. Воронин // Фундаментальные и прикладные проблемы науки. Том 1. – Материалы VIII Международного симпозиума.– М.: РАН, 2013. – С.143-151.

27. Воронін С.В. Покращення трибологічних характеристик вузлів тертя машин шляхом використання рідкокристалічних речовин в якості присадок / С.В. Воронін // Материалы за IX международна научна практична конференция «Найновите научни постижения». – Том.22. Здание и архитектура. Технологии. (София, 17-25 март 2013 р.). – София: «Бял ГРАД-БГ» ООД, 2013. – С.37-40.

28. Воронин С.В. Нанотехнология интенсификации адсорбционных процессов на поверхностях трения технических систем / С.В. Воронин // Технологии упрочнения, нанесения покрытий и ремонта: теория и практика. – В 2 ч. – Ч. 1. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2013. – С.254-258.

29. Воронін С.В. Оцінка трибологічних характеристик рідкокристалічних шарів граничної плівки / С.В. Воронін // Тези доповідей 76-ї міжнародної науково-технічної конференції «Розвиток наукової та інноваційної діяльності на транспорті» (Харків, 15-17 квітня 2014 р.). – Збірник наукових праць УкрДАЗТ. – Харків: УкрДАЗТ, 2014. – Вип. 143. – С.265-266.

30. Воронін С.В. Використання рідкокристалічних речовин в якості присадок до робочих рідин гідроприводів будівельних машин / С.В. Воронін //

Матеріали XV Міжнародної науково-практичної конференції АС ПГП «Промислова гідравліка і пневматика». (Мелітополь, 17-19 вересня 2014 р.). – Вінниця: ТОВ «ГЛОБУС-ПРЕС», 2014. – С.17-18.

31. Воронін С.В. Підвищення надійності гідравлічних систем мобільних машин шляхом підтримки рідкокристалічного стану присадки в робочій рідині / С.В. Воронін // Збірник тез доповідей науково-практичного семінару «Актуальні питання матеріально-технічного забезпечення службово-бойової діяльності Національної гвардії України» (Харків, 16 жовтня 2014 р.). – Харків: Національна Академія Національної гвардії України, 2014. – С.27-30.

32. Воронін С.В. Розвиток теорії граничного тертя з урахуванням молекулярної взаємодії шарів рідких кристалів / С.В. Воронін // Тези доповідей Міжнародної науково-технічної конференції, присвяченої 80-річчю кафедри БКВРМ УкрДАЗТ «Нові технології, обладнання, матеріали в будівництві і на транспорті» (Харків, 26-28 листопада 2014 р.). – Харків: «Влавке», 2014. – С.27-30.

33. Воронин С.В. Исследование несущей способности граничной смазочной пленки жидкокристаллического строения / С.В. Воронин // Тезисы докладов Международной научно-технической конференции «Поликомтриб – 2015» (Гомель, 23-26 июня 2015 р.). – Гомель: ИММС НАНБ, 2015. – С. 215.

Патенти:

34. Пат. № 83146 Україна, МПК7: С10G71/00, С10M177/00, В01J19/08. Спосіб електростатичної обробки рідких змащувальних матеріалів технічних систем / Лисіков Є.М., Воронін С.В.; заявник та патентоволодар Лисіков Є.М., Воронін С.В. – № а 2007 01648. заявл. 16.02.2007; опубл. 10.06.2008, бюл. № 11.

35. Пат. № 83946 Україна, МПК7: С10G71/00, С10M177/00, В01J19/08. Спосіб обробки рідких мастильних матеріалів / Лисіков Є.М., Воронін С.В.; заявник та патентоволодар Лисіков Є.М., Воронін С.В. – № а 2007 01646. заявл. 16.02.2007; опубл. 26.08.2008, бюл. № 16.

36. Пат. № 70541 Україна, МПК В61С 17/00. Система змащування моторно-осьового підшипника локомотива / Астахов В.М., Лисіков Є.М., Воронін С.В., Коновалов Є.В., Коновалов П.Є., Груник І.С.; заявник та патентоволодар Українська держ. акад. залізн. тр-ту. – № u 2012 01045; заявл. 01.02.2012; опубл. 11.06.2012, бюл. № 11.

37. Пат. № 72366 Україна, МПК С10G 71/00. Пристрій обробки рідких змащувальних матеріалів на вуглеводневій основі / Лисіков Є.М., Воронін С.В., Онопрейчук Д.В., Ткач В.В., Овчінніков О.О., Стефанов В.О.; заявник та патентоволодар Лисіков Є.М., Воронін С.В., Онопрейчук Д.В., Ткач В.В., Овчінніков О.О., Стефанов В.О. – № u201203748; заявл. 28.03.2012; опубл. 10.08.2012, бюл. № 15.

38. Пат. № 93794 Україна, МПК В61К 3/00. Пристрій для змащування рейок / Воронін С.В., Літовка С.В., Онопрейчук Д.В., Стефанов В.О., Карпенко С.С.; заявник та патентоволодар Воронін С.В., Літовка С.В., Онопрейчук Д.В., Стефанов В.О., Карпенко С.С. – № u201405773; заявл. 28.05.2014; опубл. 10.10.2014, бюл. № 19.

АНОТАЦІЯ

Воронін С.В. Трибофізичні основи забезпечення мастильної здатності рідкокристалічних присадок до базових олив. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.02.04 – тертя та зношування в машинах. – Хмельницький національний університет, Хмельницький, 2015.

Дисертація присвячена вирішенню наукової проблеми розширення діапазону нормального зношування та мінімуму тертя в трибосистемах ковзання ТТЕМ при граничному мащенні шляхом покращення мастильної здатності РК присадок до олив забезпеченням фазового стану таких присадок в розчині оливи на рівні, що відповідає їх максимальній поверхневій активності.

В роботі розроблені теоретичні основи процесів агрегації молекул поверхнево-активних речовин у неполярних розчинах, процесу фізичної адсорбції рідкокристалічних агрегатів присадки на металевих поверхнях. Удосконалена теорія молекулярної складової граничного тертя, в якій отримані залежності для визначення товщини рідкокристалічної граничної плівки, її несучої здатності, сили когезії та тертя в шарах такої плівки. Удосконалена математична модель для визначення загальної сили тертя інтенсивності зношування пар тертя ковзання при пружному контакті. Результати теоретичних досліджень підтверджені експериментальними дослідженнями товщини і несучої здатності граничної плівки, випробуваннями рідкокристалічних присадок на машинах тертя, а також стендовими та експлуатаційними випробуваннями різних за призначенням ТТЕМ. Доведено, що рідкокристалічні речовини можуть використовуватись в якості протизношувальних та антифрикційних присадок, що призводить до суттєвого зменшення сил тертя та інтенсивності зношування рухомих з'єднань деталей машин.

Ключові слова: рідкий кристал, присадка, фізична адсорбція, гранична плівка, тертя ковзання, несуча здатність, питома сила.

АННОТАЦИЯ

Воронин С. В. Трибофизические основы обеспечения смазочной способности жидкокристаллических присадок к базовым маслам. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.02.04 – трение и износ в машинах. – Хмельницкий национальный университет, Хмельницкий, 2015.

Диссертация посвящена решению научной проблемы расширения диапазона нормального изнашивания и минимума трения в трибосистемах скольжения транспортно-технологических и энергетических машин (ТТЭМ) при граничной смазке путем улучшения смазочной способности ЖК присадок к базовым маслам обеспечением фазового состояния таких присадок в растворе масла на уровне, отвечающем их максимальной поверхностной активности.

Целью работы являлась разработка трибофизических основ обеспечения максимальной смазочной способности ЖК присадок в маслах ТТЭМ за счет

установления закономерностей влияния фазового состояния присадок на трибологические свойства граничной пленки, процессы трения и изнашивания при граничной смазке. Были решены такие основные задачи: предложена модель трибологической системы, которая устанавливает функциональные связи между фазовым состоянием присадки, свойствами граничной пленки и параметрами трения и износа; раскрыты физические основы процесса агрегации ЖК присадок и физической адсорбции присадки на поверхностях трения; усовершенствована теория молекулярной составляющей граничного трения при наличии в базовых маслах ЖК присадок; получены закономерности изменения физико-химических и трибологических свойств масел при добавлении в них ЖК присадки; проведены испытания масел с ЖК присадками на машинах трения и установлены закономерности изменения силы трения и изнашивания деталей ТТЭМ; предложены методы обеспечения максимальной смазочной способности различных по строению ЖК присадок; проведены стендовые и эксплуатационные испытания трибосистем ТТЭМ.

Полярные молекулы в неполярных углеводородных жидкостях уже при малых концентрациях, около 0,2 % по объему, объединяются в агрегаты, которые являются лиотропными ЖК. Число агрегации в них зависит от концентрации в растворе и температуры, и составляет от 2 до 500 при положительных температурах по Цельсию. Обобщив имеющиеся представления о процессах агрегации полярных молекул в неполярных углеводородных жидкостях, в работе предложены четыре возможных фазовых состояния присадки в базовом масле: мономерное, димерное, мицеллярное и упорядоченное групповое. Каждое из этих состояний отличается собственным уровнем поверхностной активности.

Согласно разработанной модели физической адсорбции ЖК присадок, наибольшей поверхностной активностью обладает присадка в упорядоченном групповом состоянии, а наименьшей – в мицеллярном состоянии. На этой основе предложены два направления повышения смазочной способности ЖК присадок, а именно: разработка новых типов присадок, агрегаты которых сохраняют упорядоченное состояние в растворе базовых масел; для присадок, молекулы которых формируют в растворе «обращенные» мицеллы использовать предварительную электрическую обработку с целью получения упорядоченных агрегатов.

Дальнейшие исследования связаны с изучением трибологических свойств граничной пленки, сформированной из упорядоченных агрегатов присадки. Главной особенностью пленки есть ее послойное строение, в котором каждый слой является термотропным жидким кристаллом, имеет доменное строение, а степень порядка молекул слоя уменьшается, по мере удаления от поверхности. Для такого строения пленки была усовершенствована теория молекулярной составляющей граничного трения, в которой предложены зависимости для определения толщины кристаллических слоев пленки с учетом всех механизмов поляризации, несущей способности смектического и нематического слоя, силы когезии и силы трения в слоях жидких кристаллов. Установлено, что наименьшие силы трения проявляются в слоях смектика, а его несущая способность для жирных кислот составляет 15...30 МПа, в зависимости от

температуры и концентрации присадки. В свою очередь, нематик обладает низкой несущей способностью, а сила трения в нем выше. С учетом полученных закономерностей, были предложены подходы к усовершенствованию математических моделей для расчета суммарной силы трения и интенсивности изнашивания пар трения скольжения при упругом контакте.

Теоретические положения работы подтверждены экспериментальными исследованиями толщины и несущей способности граничной пленки, а также испытаниями масел с различными присадками на машинах трения. Возможность использования жидких кристаллов в качестве противоизносной и антифрикционной присадки подтверждена на заключительном этапе работы испытаниями моторно-осевых подшипников локомотивов, двигателей внутреннего сгорания и контакта «колесо-рельс» в кривых участках пути.

Ключевые слова: жидкий кристалл, присадка, физическая адсорбция, граничная пленка, трение скольжения, несущая способность, удельная сила.

SUMMARY

Voronin S. V. Tribophysical bases of maintenance lubricity of liquid crystal additives to base oils. – Manuscript copyright.

Dissertation for the scientific degree of doctor of technical sciences on specialty 05.02.04 – friction and wear in machines. – Khmelnytsky National University, Khmelnytsky, 2015.

The thesis is devoted to solving scientific problems of expanding the range of normal wear and low friction in the sliding tribosystems transport-technological and energy machines (TTEM) under boundary lubrication by an increase lubricity of the LCD additives to basic oils through the maintenance phase state of such additives in a solution of oil at a level corresponding to their maximum surface activity.

The work developed theoretical foundations of molecular aggregation of surfactants in nonpolar solutions, process of physical adsorption LCD units additive on metal surfaces. Developed advanced molecular theory of boundary friction component, which dependences to determine the thickness of the liquid crystalline film limit its bearing capacity, strength, cohesion and friction in layers of such films. Advanced mathematical model to determine the wear rate pairs of sliding friction in elastic contact. The results of theoretical investigations of experimental studies confirmed the thickness and bearing capacity limit of the film, liquid crystal additive testing machines friction and poster and operational testing different purpose TTEM. Proved that the liquid crystal material can be used as antiwear and anti-friction additives, leading to a significant reduction of friction forces and wear rate of mobile connections of machine parts.

Keywords: liquid crystal, additive, physical adsorption, boundary film, sliding friction, bearing capacity, specific force.

Підписано для друку «4»листопада 2015 р. Формат 60×84/16.
Папір офсетний. Друк – різнографія. Гарнітура Times New Roman.
Умовн. друк. арк. 1,9 . Наклад 100 прим. Зам. № 400-15

Надруковано у ФОП Бровін О.В., м. Харків, вул. Трінклера, 2,
тел.(057) 758-01-08