

## ФОРМУВАННЯ АДСОРБЦІЙНОГО ШАРУ ПАР НА МІКРОНЕРІВНОСТЯХ ПОВЕРХОНЬ ТЕРТЯ

Косолапов В. Б.

Харківський національний автомобільно-дорожній університет

***Анотація.** Наведено модель взаємодії молекули поверхнево-активної речовини (ПАР) з мікронерівностями поверхні тертя. Визначено, що відстань взаємодії й товщина адсорбційного шару ПАР залежать від величини поля поверхні та енергії теплових коливань молекул ПАР. Показано, що в разі збільшення температури робочої рідини (РР) відстань взаємодії й товщина адсорбційного шару ПАР зменшуються.*

***Ключові слова:** адсорбція, плівка ПАР, мікронерівності, субмікронерівність.*

### Вступ

Трибосполучення в машинах періодично працюють в умовах несталих режимів навантаження, що призводить до їх підвищеного зносу і, як наслідок, зниження терміну служби агрегатів і в цілому надійності машин.

### Аналіз публікацій

Тертя в умовах граничного змащення є найбільш поширеним для роботи елементів гідроприводу [1]. Цей режим змащення виникає в умовах високих контактних навантажень, температур, а також за низьких швидкостей переміщення поверхонь одна відносно одної.

В умовах граничного змащення відбувається часткове руйнування граничного шару, що приводить до появи безпосереднього контакту окремих мікронерівностей поверхонь тертя і супроводжується процесом їх зношування. Звідси впливає значення якості як поверхневого шару, так і застосовуваних мастил, що впливають на міцність і зносостійкість елементів гідроприводу.

Якість поверхонь визначається сукупністю фізичних властивостей – мікрогеометрією, мікроструктурою, ступенем деформації поверхневого шару і його напруженістю. Вибір необхідної якості поверхні елемента трибосполучення визначається умовами її роботи і залежить від навантаження і температури в контакт, швидкості відносного переміщення поверхонь, характеру тертя і застосовуваної РР [2].

У свою чергу мастила, що застосовуються у процесі роботи трибосполучень, повинні мати здатність утворювати на поверхнях тертя міцний мастильний шар. Здатність мастил утворювати на поверхнях тертя захисні адсорбційні шари багато в чому визначається як властивостями ПАР, що входять до їх скла-

ду, так і властивостями поверхонь трибосполучень. У процесі утворення поверхні виникає невірноваженість атомарних сил поверхневого шару, що викликає зміну в порядку розташування атомів і міжатомних відстаней [3]. Наслідком цього є утворення силового поля поверхні – поля атомного (молекулярного) тяжіння, що характеризується вільною поверхневою енергією [4].

Фізична адсорбція молекул ПАР на поверхнях трибосполучень відбувається, головним чином, під дією цього поля [5]. Як мономери молекул ПАР, так і їх агрегати, потрапляючи в дію поля, притягуються до поверхні, утворюючи на ній граничні мастильні шари, що мають квазікристалічну структуру [4, 6].

При цьому відомо, що чим більше поле поверхні, тим міцнішим є адсорбційний шар, і, як результат, такий шар витримує велике контактне навантаження, запобігаючи безпосередньому контакту поверхонь тертя, щоб уникнути їх підвищеного зносу. Перехід від помірному до підвищеного зношування істотно залежить від мікрорельєфу поверхонь тертя [7]. Крім того, відомо, що поле поверхні металу є функцією багатьох змінних, серед яких, за інших рівних умов, значну роль відіграє її мікрорельєф [4, 8]. Таким чином, визначення величини поля поверхні тертя є ключовою ланкою при описі механізму формування граничних мастильних шарів.

### Мета і постановка завдання

Метою цієї роботи є аналітичне визначення товщини адсорбованого шару молекул ПАР на мікронерівностях поверхонь тертя.

Завданнями дослідження є: встановлення функціонального зв'язку між величиною поля мікронерівності поверхні тертя і параметрами її мікрогеометрії; визначення максима-

льної відстані, на якій поле поверхні мікронерівності здатне адсорбувати молекули ПАР; визначення товщини адсорбційного шару молекул ПАР з урахуванням величини поля мікро-нерівності поверхні тертя.

### Результати досліджень

Розглянемо будову одиничної мікронерівності, яка моделюється півсферичним сегментом, поверхня якого представлена сходишками віцинальних граней (рис. 1).

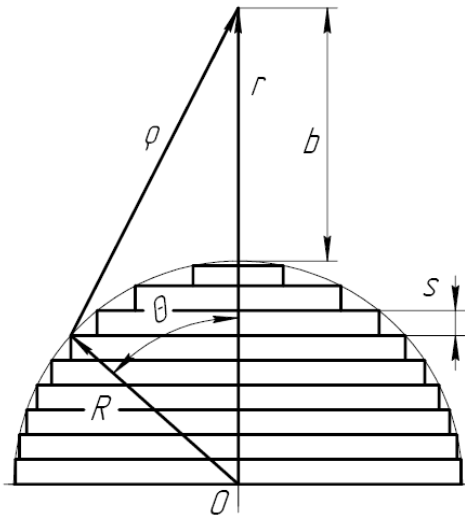


Рис. 1. Схема уявлення мікронерівності

Мінімальний період мікросходинок  $s$  для металу буде дорівнювати періоду його кристалічної решітки  $a_0$ . Наприклад, для заліза  $a_0 = 2,4 \dots 3 \text{ \AA}$ .

Потенціал, який створюється елементом зарядженої поверхні (рис. 1) в точці, яка характеризується  $r$ , дорівнює

$$d\varphi = \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{\sigma R^2 \sin\theta d\theta d\alpha}{\rho}, \quad (1)$$

де  $R^2 \sin\theta d\theta d\alpha$  – елемент поверхні півсфери у сферичних координатах, полярна вісь яких збігається з вектором  $r$ ; кут  $\alpha$  – аксіальний кут;  $\sigma$  – поверхнева щільність заряду, Кл/м<sup>2</sup>,  $\sigma = q_i / a_0^2$ ;  $q_i$  – заряд одного іонного остову, Кл;  $a_0$  – період кристалічної решітки, м;  $\rho$  – відстань від точкового заряду  $q_i$  до точки, в якій обчислюється напруженість, м;  $R$  – радіус кривизни мікронерівності, м;  $\epsilon$  – діелектрична проникність робочої рідини;  $\epsilon_0$  – електрична постійна, Кл<sup>2</sup>/(Н·м<sup>2</sup>).

З рисунка 1 видно, що  $\rho = R - r$ . Після зведення обох частин рівності у квадрат, знаходимо  $\rho^2 = R^2 + r^2 - 2Rr \cos\theta$ . Взавши диференціали від обох частин цієї рівності, маємо  $2\rho d\rho = 2Rr \sin\theta d\theta$ , звідки випливає, що  $R^2 \sin\theta d\theta = (\rho R/r) d\rho$ . Тоді формула (1) перетвориться до виду

$$d\varphi = \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{\sigma R}{r} d\rho d\alpha. \quad (1)$$

Інтегруючи (2) по всій поверхні півсфери, знаходимо

$$\begin{aligned} \varphi &= \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{\sigma R}{r} \int_0^{2\pi} d\alpha \int_{r-R}^{\sqrt{r^2+R^2}} d\rho = \\ &= \frac{\sigma R}{2\epsilon\epsilon_0 r} \left( \sqrt{r^2+R^2} - r + R \right). \end{aligned} \quad (2)$$

Напруженість електричного поля зарядженої півсфери, з урахуванням виразу (3), можна представити у вигляді

$$E_r = -\frac{\partial\varphi}{\partial r} = \frac{\sigma R^2}{2\epsilon\epsilon_0 r^2} \left( 1 + \frac{R}{\sqrt{r^2+R^2}} \right). \quad (3)$$

Відстань взаємодії молекули ПАР із поверхнею мікронерівності, згідно рисунка 1, дорівнює

$$b = r - R. \quad (4)$$

Підставляючи формулу (5) в (4), отримуємо

$$E_b = \frac{\sigma R^2}{2\epsilon\epsilon_0 (b+R)^2} \left( 1 + \frac{R}{\sqrt{(b+R)^2+R^2}} \right). \quad (5)$$

За напруженістю поля визначимо енергію взаємодії диполя ПАР, що лежить на осі з полем мікронерівності

$$W_{ПАР} = -p \cdot E_b, \quad (6)$$

де  $p$  – дипольний момент молекули ПАР, Кл·м.

Адсорбційний шар молекул ПАР матиме максимальну товщину за відсутності будь-яких механічних впливів на нього. В цьому випадку умовою адсорбційно-десорбційної

рівноваги є рівність енергії взаємодії молекули ПАР із поверхнею тертя і тепловою енергією молекули

$$W_{ПАР} \geq W_T, \quad (7)$$

де  $W_T$  – теплова енергія молекули ПАР, Дж.

Відповідно до роботи [9] теплова енергія молекул може бути визначена з виразу

$$W_T = k \cdot T, \quad (8)$$

де  $k$  – постійна Больцмана, Дж/К;  $T$  – температура РР поблизу поверхні тертя, °К.

Таким чином, для опису механізму формування адсорбційного шару молекул ПАР необхідно визначити функцію зміни енергії від відстані між молекулою і поверхнею.

З умови (8) визначити максимальну відстань, на якій відбувається утримання молекули ПАР полем поверхні, в аналітичному вигляді важко. Тому виконуємо чисельне моделювання виразу (8), здійснюючи підстановку формул (7) і (9). При цьому припускаємо, що взаємодія молекули ПАР відбувається з однієї мікронерівності в середовищі РР, тоді

$$k \cdot T = p \cdot \frac{\sigma R^2}{2\varepsilon_{РЖ}\varepsilon_0(b+R)^2} \left( 1 + \frac{R}{\sqrt{(b+R)^2 + R^2}} \right). \quad (9)$$

Розрахунок виконуємо для трибосполучень гідроприводів будівельних і дорожніх машин. Як оливу приймаємо РР на нафтовій основі, а за молекули ПАР – олеїнову кислоту. За характерними класами чистоти поверхні гідроприводу вибираємо радіус кривизни мікронерівності. Так, для аксіально-поршневого насоса 210.225 гільзи блоку циліндрів оброблена за 8-м класом чистоти, сфера сполучення з розподільником – за 10-м класом чистоти, сфера сполучення із блоком циліндрів розподільника оброблена за 12-м класом чистоти. При цьому припускаємо, що радіус кривизни мікронерівності дорівнює висоті мікронерівностей  $R_z$ , тоді  $R = 3,2$  мкм –  $\nabla 8$ ,  $R = 0,8$  мкм –  $\nabla 10$ ,  $R = 0,2$  мкм –  $\nabla 12$ . Обчислення виконуємо виходячи з того, що заряд одного іонного остову дорівнює величині елементарного електричного заряду,  $q_i = 1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл; період кристалічної решітки,  $a_0 = 3 \cdot 10^{-10}$  м.

Результати розрахунку наведені на рис. 2.

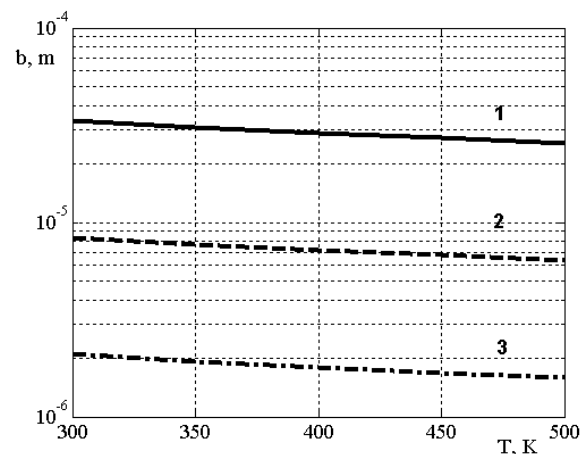


Рис. 2. Зона силової взаємодії молекули ПАР із мікронерівністю (1 –  $R = 3,2$  мкм; 2 –  $R = 0,8$  мкм; 3 –  $R = 0,2$  мкм)

Як видно з графіка, представленого на рисунку 2, зона силової взаємодії молекул ПАР із полем мікронерівності, що приводить до їх адсорбції на поверхні, у незначній мірі залежить від температури РР, пропорційно залежить від радіуса кривизни мікронерівності та змінюється в діапазоні  $10^{-6} - 10^{-4}$  мкм для даних класів чистоти поверхні. Таким чином, відповідно до запропонованої моделі, процес формування адсорбційного шару ПАР відбувається не з усього об'єму РР, а з певної зони – зони силової взаємодії диполя молекули ПАР із полем поверхні.

При осіданні молекул ПАР на поверхню формується адсорбційний шар, що складається з щільно розташованих молекул, орієнтованих паралельно одна відносно одної й перпендикулярно до поверхні [10]. Адсорбційний шар має електричні характеристики, відмінні від об'єму РР, тоді взаємодія молекули ПАР із мікронерівністю, вкритою попередньо адсорбційним шаром ПАР, відбувається через адсорбційний шар. В цьому випадку відстань взаємодії буде збільшена на товщину адсорбційного шару ПАР на поверхні мікронерівності. Тоді формула (10) перетвориться до вигляду

$$k \cdot T = p \cdot \frac{\sigma R^2}{2\varepsilon_{ПАВ}\varepsilon_0(h+R)^2} \left( 1 + \frac{R}{\sqrt{(h+R)^2 + R^2}} \right), \quad (10)$$

де  $h$  – товщина адсорбційного шару ПАР, м.

Результати розрахунку наведені на рис. 3.

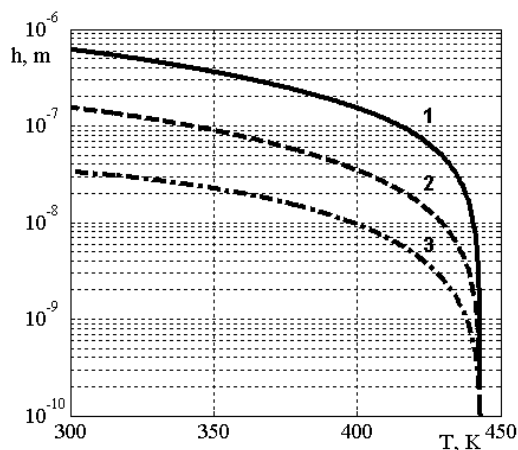


Рис. 3. Товщина адсорбційного шару ПАР:  
1 –  $R = 3,2$  мкм; 2 –  $R = 0,8$  мкм; 3 –  $R = 0,2$  мкм

Аналізуючи графік (рис. 3), видно, що товщина адсорбційного шару ПАР на мікронерівності зростає зі збільшенням радіуса кривизни останньої. Підвищення температури середовища призводить до зменшення адсорбційної плівки. Крім того, формування на поверхні мікронерівності адсорбційного шару ПАР при температурі вище 443 К припиняється. Ця температура є критичною, і перевищення її у трибосистемі призводить до десорбції молекул ПАР із поверхні тертя. Слід зазначити, що вказана температура для кожного типу молекул ПАР матиме своє характерне значення.

Необхідно підкреслити, що отримані залежності (10) і (11) розглядають ідеалізовану картину і не враховують процесів зміни мікрорельєфу в процесі роботи пари тертя, екранування поля поверхні оксидами або модифікованими шарами, що виникають у результаті тертя, взаємодію молекул ПАР між собою і з молекулами базового мастила.

### Висновки

Товщина адсорбційного шару залежить, головним чином, від величини поля адсорбуючої поверхні й енергії теплових коливань молекул. Зона силової взаємодії молекули ПАР із полем мікронерівності збільшується в разі збільшення радіуса кривизни мікронерівності. Зі збільшенням температури РР відстань взаємодії та товщина адсорбційного шару молекул ПАР із полем поверхні мікронерівності зменшується.

### Література

1. Войтов В. А. Конструктивная износостойкость узлов трения гидромашин. Часть II. Методология моделирования граничной смазки в гидромашинах. – Харьков: Центр Леся Курбаса, 1997. – 152 с.
2. Грозин Б. Д. и др. Повышение эксплуатационной надёжности деталей машин. – М.: Машгиз, 1960. – 296 с.
3. Литвинов А. А. Физико-химические основы применения смазочных материалов в узлах трения авиационной техники: учебное пособие. – Киев: КИИГА, 1985. – 80 с.
4. Чичинадзе А.В., Берлинер Э.М., Браун Э.Д., и др. Трение, износ и смазка (трибология и триботехника). – Москва: Машиностроение, 2003. – 576 с.
5. Литвинов А. А., Добровольская М. Ф. Физико-химические взаимодействия углеводородных жидкостей с металлами в условиях трения // Вопросы авиационной химмотологии: Сб. науч. тр. – Киев: КИИГА. – 1984. – С. 19–32.
6. Ахматов А.С. Молекулярная физика граничного трения. - М.: Физматгиз, 1963. – 471 с.
7. Sundh J., Skytte af Satra U. Influence of surface topography and surface modifications on seizure initiation in lean lubricated sliding contacts // Wear. – 2007. – Vol. 262. – P. 986-995.
8. Косолапов В. Б., Рукавишников Ю. В. Влияние параметров микронеровностей поверхности на процесс адсорбции // Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного университета. – Харьков: Изд-во ХНАДУ. – 2004. – Вып. 29. – С. 49–51.
9. Кондаков Л. А. Рабочие жидкости и уплотнения гидравлических систем. – М.: Машиностроение, 1982. – 216 с.
10. Гаркунов Д. Н. Триботехника. – М.: Машиностроение, 1989. – 328 с.

### Reference

1. Войтов В. А. Конструктивная износостойкость узлов трения гидромашин. Часть II. Методология моделирования граничной смазки в гидромашинах. – Харьков: Центр Леся Курбаса, 1997. – 152 с.
2. Грозин Б. Д. и др. Повышение эксплуатационной надёжности деталей машин. – М.: Машгиз, 1960. – 296 с.
3. Литвинов А. А. Физико-химические основы применения смазочных материалов в узлах трения авиационной техники: Учебное пособие. – Киев: КИИГА, 1985. – 80 с.
4. Чичинадзе А.В., Берлинер Э.М., Браун Э.Д., и др. Трение, износ и смазка (трибология и триботехника). – Москва: Машиностроение, 2003. – 576 с.
5. Литвинов А. А., Добровольская М. Ф. Физико-химические взаимодействия углеводородных жидкостей с металлами в условиях трения // Вопросы авиационной химмотологии:

- Сб. науч. тр. – Киев: КИИГА. – 1984. – С. 19–32.
6. Ахматов А.С. Молекулярная физика граничного трения. – М.: Физматгиз, 1963. – 471 с.
  7. Sundh J., Skytte af Satra U. Influence of surface topography and surface modifications on seizure initiation in lean lubricated sliding contacts // *Wear*. – 2007. – Vol. 262. – P. 986-995.
  8. Косолапов В. Б., Рукавишников Ю. В. Влияние параметров микронеровностей поверхности на процесс адсорбции // *Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного университета*. – Харьков: Изд-во ХНАДУ. – 2004. – Вып. 29. – С. 49–51.
  9. Кондаков Л. А. Рабочие жидкости и уплотнения гидравлических систем. – М.: Машиностроение, 1982. – 216 с.
  10. Гаркунов Д. Н. Триботехника. – М.: Машиностроение, 1989. – 328 с.

**Косолапов Віктор Борисович**, к.т.н., доц. каф. будівельних і дорожніх машин, тел. +38 066-777-77-77, e-mail dr.tribolog@gmail.com  
Харківський національний автомобільно-дорожній університет, 61002, Україна, м. Харків, вул. Ярослава Мудрого, 25.

#### **Formation of a surfactant adsorption layer on microroughnesses of friction surfaces**

**Abstract.** *Formation of an adsorption surface layer on microroughnesses of friction surfaces. The model of interaction of the molecule of surface-active substance with the microasperity of friction surface has been given. It has been found that the distance of interaction and the thickness of an adsorbed layer of surface-active substances depend on value of a field of an adsorbing surface and energy of thermal oscillations of molecules of surface-active. It has been shown that the distance of interaction and the thickness of an adsorbed layer of surface-active substances decrease at magnification of temperature of working liquid.*

**Key words:** *adsorption, adsorbed layer, SAS is considered, microrelief, submicrorelief.*

**Kosolapov Viktor**, Assoc. Prof., candidate of Engineering Sciences, Department of Construction and Road-Building Machinery, tel. 38 097-535-64-78, e-mail dr.tribolog@gmail.com  
Kharkov National Automobile and Highway University, 25, Yaroslava Mudrogo str., Kharkiv, 61002, Ukraine.