

УДК 621.891

DOI: 10.30977/BUL.2219-5548.2023.101.1.81

## РЕЗУЛЬТАТИ МОДЕЛЮВАННЯ ВПЛИВУ ТЕМПЕРАТУРИ НА ТОВЩИНУ АДСОРБОВАНОГО НА МІКРОНЕРІВНОСТІ ШАРУ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН

Косолапов В. Б.

Харківський національний автомобільно-дорожній університет

**Анотація.** Здійснено аналіз умов утворення адсорбційного шару поверхнево-активних речовин на поверхнях окремих мікронерівностей та сформовано явне рівняння балансу адсорбційно-десорбційного процесу за умови зміни геометричних параметрів поверхні мікронерівностей та температури зовнішнього середовища. За допомогою математичної моделі, розробленої у роботі [9] визначено кількісні межі впливу геометричних параметрів мікронерівностей поверхонь та температури зовнішнього середовища на товщину адсорбованого на мікронерівностях шару поверхнево-активних речовин. Аналіз впливу зазначених параметрів було здійснено в детермінованих умовах з використанням параметрів у числовій формі. Розв'язання задачі було здійснено в додатку Mathcad. Отримано графіки залежності зміни товщини адсорбованого шару ПАР на мікронерівностях поверхонь від температури зовнішнього середовища та їхніх геометричних параметрів. Використання методу дозволяє відобразити результати як у кількісній, так і в якісній формах. Застосована математична модель дає можливість визначити межі впливу геометричних параметрів мікронерівностей і температури зовнішнього середовища на параметри адсорбованого шару поверхнево-активних речовин на підставі розвитку адсорбційно-десорбційного процесу, що здійснюється безпосередньо на поверхнях мікронерівностей, та створювати більш гнучкі моделі його аналізу та прогнозування як на основі статистичних даних, так і на аналізі поточних значень факторів зовнішнього впливу.

**Ключові слова:** адсорбція, молекула поверхнево-активних речовин (ПАР), мікронерівності, віцинальна грань, напруженість електричного поля, адсорбційно-десорбційна рівновага.

### Вступ

Землерийні машини працюють в умовах високих навантажень, тому їхні трибосполучення періодично працюють в умовах несталіх режимів навантаження, що призводить до їхнього підвищеного зношення і, як наслідок, до швидкого зниження залишкового ресурсу агрегатів і надійності машин загалом. В умовах несталіх режимів навантаження тертя в сполученнях елементів гідروприводу протікає за граничного режиму змащення. Цей режим змащення виникає за високих контактних навантажень, високих температур у зоні контактів, а також за відносно низьких швидкостей ковзання сполучених поверхонь.

Поєднання граничного змащення і високих динамічних навантажень часто призводить до часткового руйнування граничного шару, що зі свого боку призводить до появи безпосереднього контакту окремих мікронерівностей поверхонь тертя, який супроводжується процесом зношування. Звідси випливає значення якості як параметрів поверхневого шару поверхонь тертя, так і параметрів мастильного середовища (мастил, РР), що застосовується,

на міцність і зносостійкість елементів гідроприводу.

### Аналіз публікацій

Якість поверхонь визначається сукупністю фізичних властивостей – мікрогеометрією, мікроструктурою, ступенем деформації поверхневого шару та його напруженістю. Вибір необхідної якості поверхні елемента трибосполучення визначається умовами його роботи та залежить від навантаження й температури в контакті, швидкості переміщення поверхонь одна відносно одної, типу тертя та РР, що застосовується [1, 2].

Зі свого боку застосовувані оливи в процесі роботи трибосполучення повинні мати здатність утворювати на поверхнях тертя міцний мастильний шар. Здатність оливо утворювати на поверхнях тертя захисні адсорбційні шари визначається як властивостями ПАР, що належать до їхнього складу, так і властивостями поверхонь трибосполучення. У процесі утворення поверхні виникає невірноваженість атомарних сил поверхневого шару, що спричиняє зміну в послідовності розташування атомів і міжатомних відстаней

[2, 3, 4]. Наслідком цього є утворення силового поля поверхні – поля атомного (молекулярного) тяжіння, що визначається вільною поверхневою енергією [2, 4].

Адсорбція молекул ПАР на поверхнях трибосполучень здійснюється під дією поля поверхні [5, 4]. Упорядковані структуровані скупчення молекул ПАР, що утворюються на поверхні, формують граничні мастильні шари, які мають квазікристалічну структуру [2, 4].

Відомо, що, чим більшим є поле поверхні, тим більшим є адсорбційний шар і фактичний майданчик контакту, що сприймає контактне навантаження. Зменшення питомого навантаження в контакті призводить до зменшення інтенсивності зношування сполучених поверхонь. Перехід від помірного до підвищеного зношування істотно залежить від мікрорельєфу поверхонь тертя [7]. Крім того, поле поверхні металу є функцією багатьох змінних, серед яких за інших рівних умов основним є її мікрорельєф [2, 4]. Таким чином, визначення величини поля поверхні тертя є головною ланкою під час розгляду механізму формування граничних мастильних шарів.

#### Мета та постановка завдання

Метою цієї роботи є визначення впливу температури зовнішнього середовища на товщину адсорбованого на поверхні мікронерівності шару поверхнево-активних речовин.

#### Результати досліджень

Моделювання процесу впливу температури на товщину адсорбційного шару ПАР здійснювалося з використанням моделі, запропонованої у роботі [8]. Мікронерівність приймалася як напівсферичний сегмент, поверхня якого сформована як сходинки віцинальних граней (рис. 1).

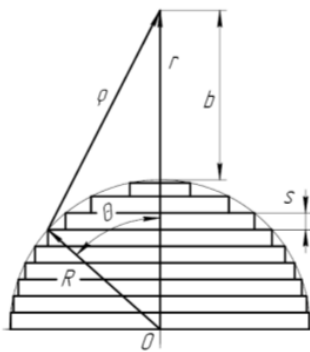


Рис. 1. Схема мікронерівності

Висота мікросходинок дорівнює періоду кристалічної решітки  $a_0$ . Наприклад, для заліза  $a_0 = 2,4...3 \text{ \AA}$ .

Потенціал, що створюється елементом зарядженої поверхні в точці, яка знаходиться на відстані  $r$  від центру, що утворює напівсферу (рис. 1), визначається з виразу

$$d\varphi = \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0} \frac{\sigma \cdot R^2 \cdot \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\alpha}{\rho}, \quad (1)$$

де  $R^2 \cdot \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\alpha$  – 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>;  $\sigma = q_i / a_0^2$  – заряд одного іонного остова, Кл;  $a_0$  – період кристалічної решітки, м;  $\rho$  – відстань від точкового заряду  $q_i$  до точки, в якій обчислюють напруженість, м;  $R$  – радіус кривизни мікронерівності, м;  $\varepsilon$  – діелектрична проникність робочої рідини;  $\varepsilon_0$  – електрична постійна, Кл<sup>2</sup>/(Н·м<sup>2</sup>).

Як зазначено на рисунку 1,  $\rho = R - r$ . Після зведення обох частин рівності в квадрат знаходимо  $\rho^2 = R^2 + r^2 - 2Rr \cos \theta$ . Використавши 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 формулу (1) можна записати так:

$$d\varphi = \frac{1}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0} \frac{\sigma R}{r} d\rho d\alpha. \quad (2)$$

Інтегруючи (2) вздовж всієї поверхні півсфери, знаходимо

$$\begin{aligned} \varphi &= \frac{1}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0} \frac{\sigma R}{r} \int_0^{2\pi} d\alpha \int_{r-R}^{\sqrt{r^2+R^2}} d\rho = \\ &= \frac{\sigma R}{2\varepsilon\varepsilon_0 r} \left( \sqrt{r^2+R^2} - r + R \right). \end{aligned} \quad (3)$$

Напруженість електричного поля зарядженої півсфери з огляду на вираз (3) можна записати так:

$$E_r = -\frac{\partial \varphi}{\partial r} = \frac{\sigma R^2}{2\varepsilon\varepsilon_0 r^2} \left( 1 + \frac{R}{\sqrt{r^2+R^2}} \right). \quad (4)$$

Відстань взаємодії молекули ПАР із поверхнею мікронерівності згідно з рис. 1 дорівнює

$$b = r - R. \quad (5)$$

Підставляючи формулу (5) у (4), отримуємо

$$E_b = \frac{\sigma R^2}{2\varepsilon\varepsilon_0(b+R)^2} \left( 1 + \frac{R}{\sqrt{(b+R)^2 + R^2}} \right). \quad (6)$$

Енергія взаємодії диполя ПАР із полем мікронерівності з огляду на вираз (6) буде дорівнювати

$$W_{ПАВ} = -p \cdot E_b = -p \cdot \frac{\sigma R^2}{2\varepsilon\varepsilon_0(b+R)^2} \left( 1 + \frac{R}{\sqrt{(b+R)^2 + R^2}} \right). \quad (7)$$

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

Максимальна товщина адсорбційного шару молекул ПАР з огляду на температуру довкілля за відсутності будь-яких механічних впливів на нього визначається з умови адсорбційно-десорбційної рівноваги, тобто з умови рівності енергії взаємодії молекули ПАР із поверхнею та тепловою енергією молекули:

$$W_{ПАВ} \geq W_T, \quad (8)$$

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

Теплова енергія молекул може бути визначена з виразу [4]

$$W_T = k \cdot T, \quad (9)$$

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

Таким чином, для аналізу механізму формування адсорбційного шару молекул ПАР необхідно визначити функцію зміни енергії  $W_{ПАВ}$  від відстані між молекулою та поверхнею.

Аналітичне визначення максимальної відстані, на якій відбувається утримання молекули ПАР полем поверхні з умови (8), є важким. Тому було здійснено чисельне моделювання. Перетворивши вираз (8), через підставлення формул (7) і (9) отримали умо-

ву адсорбційно-десорбційної рівноваги в уявному виді:

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

Взаємодія молекули ПАР відбувається з однією мікронерівністю в середовищі РР.

Розрахування здійснено з використанням параметрів, що є визначальними для трибосполучень гідроприводів будівельних і дорожніх машин. Як мастильне середовище використано РР на нафтовій основі, а як ПАР – олеїнову кислоту

Радіус кривизни мікронерівності, що моделюється, визначали відповідно до класів чистоти поверхонь елементів гідроприводу. Так, для елементів вузла, що качає, аксіально-поршневого насоса серії 210 клас чистоти поверхонь тертя міститься в діапазоні  $\nabla 8 \dots \nabla 12$ . Отже, значення радіуса кривизни мікронерівності дорівнює висоті мікронерівностей поверхонь  $R_z$ , тобто  $R = 3,2 \dots 0,8$  мкм.

Обчислення здійснювали з огляду на те, що заряд одного іонного остова дорівнює величині елементарного електричного заряду:  $q_i = 1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл., а період кристалічної решітки  $a_0 = 3 \cdot 10^{-10}$  м.

Під час осідання молекул ПАР на поверхню мікронерівності формується адсорбційний шар, що складається з щільно розташованих молекул, орієнтованих за вектором поля поверхні [4]. Адсорбований шар ПАР має електричні характеристики, що відрізняються від об'єму РР [4], а взаємодія вільної молекули ПАР з об'єму РР з поверхнею мікронерівності здійснюється через адсорбційний шар, товщиною  $h$ . З огляду на це формулу (10) можна записати так:

$$k \cdot T = p \cdot \frac{\sigma R^2}{2\varepsilon_{ПАВ}\varepsilon_0(h+R)^2} \left( 1 + \frac{R}{\sqrt{(h+R)^2 + R^2}} \right), \quad (11)$$

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

Результати чисельного моделювання наведено на рис. 2.

Аналізуючи графік (рис. 2), можна дійти висновків, що підвищення температури середовища призводить до зменшення адсорбційного шару ПАР на мікронерівностях. Тип

кривої зміни товщини адсорбційного шару ПАР вказує на дві характерні ділянки. Ділянка 1 має майже лінійний тип і вказує на сталі та поступові зміни в адсорбційно-десорбційному процесі в разі підвищення температури середовища. Водночас відбувається поступовим зменшення ваги процесу адсорбції у балансі та, як наслідок, зменшення товщини адсорбційного шару ПАР на поверхні мікронерівності. Ділянка 2 вказує на пришвидшені зміни балансу в адсорбційно-десорбційному процесі, які за температури, вище  $\sim 385\text{ K}^\circ$ , призводять до переважання процесу десорбції та, як наслідок, до відсутності адсорбційного шару ПАР на поверхні мікронерівності.

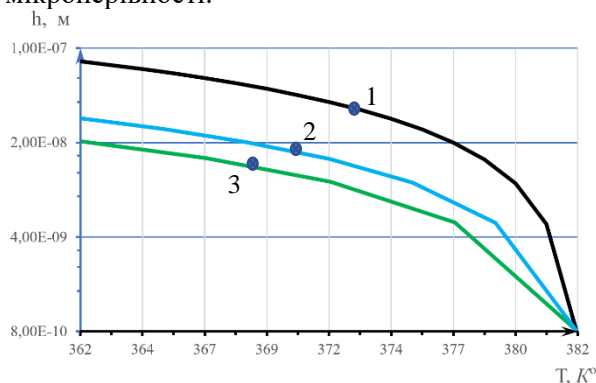


Рис. 2. Зміна товщини адсорбційного шару ПАР залежно від температури зовнішнього середовища (1 –  $R = 3,2\text{ мкм}$ ; 2 –  $R = 1,2\text{ мкм}$ ; 3 –  $R = 0,8\text{ мкм}$ )

Варто зазначити, що ця температура для кожного типу молекул ПАР має своє значення.

Отримані залежності (10) і (11) не враховують процеси зміни мікрорельєфу в процесі роботи пари тертя, екранування поля поверхні оксидами або модифікованими шарами, що виникають унаслідок тертя, взаємодію молекул ПАР та з молекулами базового мастила.

### Висновки

Товщина адсорбційного шару загалом залежить від величини поля поверхні, що адсорбує, та від енергії теплових коливань молекул. Вона зменшується в разі збільшення температури РР і збільшується зі збільшенням радіуса кривизни мікронерівності.

Зі збільшенням температури РР у межах  $300\dots 400\text{ K}^\circ$  товщина адсорбційного шару молекул ПАР на поверхні мікронерівності зменшується на  $\sim 24\%$  (рис. 2, ділянка 1).

Зі збільшенням температури РР у межах  $400\dots 450\text{ K}^\circ$  товщина адсорбційного шару

молекул ПАР на поверхні мікронерівності зменшується на  $\sim 76\%$  (рис. 2, ділянка 2). Формування на поверхні мікронерівності адсорбційного шару ПАР за температури, що вище ніж  $385\text{ K}^\circ$  припиняється.

### Література

1. Войтов В. А. Конструктивна зносостійкість вузлів тертя гідромашин. Частина II. Методологія моделювання граничного змащення в гідромашинах. Харків: Центр Леся Курбаса, 1997. 152 с.
2. Kragelsky I. V., Dobychin M. N., Kombalov V. S. Friction and Wear: Calculation Methods. Language: English, Copyright: Pergamon, 1982. 474 p.
3. Литвинов А. А. Фізико-хімічні основи застосування мастильних матеріалів у вузлах тертя авіаційної техніки: навчальний посібник. Київ: КІПА, 1985. 80 с.
4. Лисіков Є. М., Косолапов В. Б., Воронин С. В. Надмолекулярні структури рідких мастильних середовищ та їх вплив на зношування технічних систем: монографія. Харків: ЕДЕНА, 2009. 74 с.
5. Литвинов А. А., Добровольська М. Ф. Фізико-хімічні взаємодії вуглеводневих рідин з металами в умовах тертя. Питання авіаційної хімотології: зб. наук. тр. КІПА. Київ, 1984. С. 19–32.
6. Akhmatov A. S. Molecular Physics of Boundary Friction Published by Israel Program for Scientific. Tr., 1966. 471 p.
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., Літовка С. В., Селіванов С. Є. Модель розрахунку товщини адсорбційного шару поверхнево-активної речовини на мікронерівностях поверхонь тертя. Проблеми тертя та зношування. 2008. Вип. 49. Т. 1. С. 204–212.

### References

1. Vojtov V. A. Konstruktivna znosostijist vuzliv tertya gidro-mashin. Chastina II. Metodologiya modelyuvannya granichnogo zماشennya v gidromashinah. Harkiv: Centr Lesya Kurbasa, 1997. 152 p.
2. Kragelsky I. V., Dobychin M. N., Kombalov V. S. Friction and Wear: Calculation Methods. Language: English, Copyright: Pergamon, 1982. 474 p.
3. Litvinov A. A. Fiziko-himichni osnovi zastosuvannya mastilnih materialiv u vuzlah tertya aviacijnoyi tehniky: Navchalnij posibnik. Kyiv: KIIGA, 1985. 80 p.
4. Lisikov Ye. M., Kosolapov V. B., Voronin S. V. Nadmolekulyarni strukturi ridkih mastilnih seredovish ta yih vpliv na znoshuvannya

- tehnichnih sistem: monografiya. Harkiv: EDENA, 2009. 74 p.
5. Litvinov A. A., Dobrovolska M. F. Fiziko-himichni vzayemodiya vuglevodnevih ridin z metalami v umovah tertya. Pitannya aviacijnoyi himmotologii: zb. nauk. tr KIIGA. Kyiv, 1984. P. 19–32.
  6. Akhmatov A.S. Molecular Physics of Boundary Friction Published by Israel Program for Scientific. Tr., 1966. 471 p.
  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. Kosolapov V. B., Litovka S. V., Selivanov S. Ye. Model rozrahunku tovshini adsorbciynogo sharu poverhnevo-aktivnoyi re-chovini na mikronerivnostyah poverhon tertya. Problemi tertya ta znoshuvannya. 2008, Vip. 49. T. 1. P. 204–212.

**Косолапов Віктор Борисович**, к.т.н., доцент, каф. будівельних і дорожніх машин, Харківський національний автомобільно-дорожній університет, вулиця Ярослава Мудрого, 25, Харків, 61002, Україна, dr.tribolog@gmail.com, тел.+38 097-535-64-78.

#### Results of modelling the effect of temperature on the thickness of the surfactants layer

**Abstract. Problem.** Earthmoving machines operate under high loads, so their tribo-joints periodically operate under unsteady load conditions, which leads to their increased wear and, as a result, a rapid decrease in the residual service life of the units and the reliability of the machines in general. Under unsteady load conditions, friction in the joints of hydraulic drive elements occurs under the boundary lubrication regime. This lubrication mode occurs at high contact loads, high temperatures in the contact zone, and relatively low sliding speeds of the mating surfaces. The combination of boundary lubrication and high dynamic loads often leads to partial destruction of the boundary layer. This leads to direct contact of individual micro-irregularities of the friction surfaces, which is accompanied by a wear process. Hence the importance of the quality of both the parameters of the surface layer of friction surfaces and the parameters of the applied lubricant (oils, working fluids) on the strength and wear resistance of hydraulic drive elements. **Goal.** The aim of this work is to determine the effect of temperature and

radius of curvature of a microroughness on the thickness of the layer of surface-active substances adsorbed on it. **Methodology.** The solution of the tasks involved the formation of a model of adsorption-desorption equilibrium in the system "working fluid - micron-surface", taking into account the ambient temperature, and its application to determine the dependence of the thickness of the adsorbed surfactant layer under conditions of temperature change.

**Results.** The thickness of the adsorption layer depends mainly on the size of the adsorbing surface field and the energy of thermal vibrations of molecules. It decreases with increasing PP and increases with increasing radius of curvature of the micron roughness. The change in the thickness of the adsorption layer of surfactant molecules on the surface of the micron roughness with a change in the temperature of the RS is not uniform. With an increase in the PP temperature within 300...400 K, the thickness of the adsorption layer of surfactant molecules on the surface of the micron roughness decreases by ~24 %. With an increase in the temperature of the PP in the range of 400...450 K, the thickness of the adsorption layer of surfactant molecules on the surface of the microroughness decreases by ~76 %. The formation of a surfactant adsorption layer on the surface of the microroughness at a temperature above 443 K stops.

**Originality.** A model of the formation of a surfactant adsorption layer on the surface of a separate microroughness on the basis of adsorption-desorption equilibrium in the system "working fluid – microroughness surface" was proposed, taking into account the ambient temperature, which allows us to analyse the nature of the temperature effect on the thickness of the adsorbed surfactant layer. **Practical value.** The use of the proposed mathematical model makes it possible to estimate the parameter of the surfactant adsorption layer on the surfaces of microroughnesses and rough friction surfaces based on the ambient temperature and the geometry of individual microroughnesses.

**Key words:** adsorption, surfactant molecule, microroughness, vicinal edge, electric field strength, adsorption-desorption equilibrium.

**Kosolapov Viktor**, Assoc. Prof., candidate of Engineering Sciences, of the Department of Construction And Road Machinery, Kharkov National Automobile and Highway University, 25, Yaroslav Mudryho Street, Kharkiv, Ukraine, dr.tribolog@gmail.com, tel. +38 097-535-64-78.