

МЕТОДИКА РАСЧЕТА АДсорбЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В МАЛЫХ ЗАЗОРАХ ПРОТОЧНОЙ ЧАСТИ ПРИВодОВ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

С.Н. Редников¹, К.В. Найгерт¹, Л.А. Прокудина²

¹Технический университет УГМК, г. Верхняя Пышма, Свердловская область

²Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск

В статье предлагается метод количественного описания адсорбционного процесса на поверхностях малых зазоров проточной части гидравлических аппаратов. Анализируется вклад адсорбции в трибологические характеристики пар трения и зависимость процесса от высоких давлений. Авторами рассматриваются механизмы образования адсорбционных пленок. Приводятся способы проведения при помощи ротационного вискозиметра высокого давления замеров параметров рабочей среды, необходимых для расчета по ним требуемых входных величин. Указываются преимущества использования в расчетах линейных величин молекулярной цепи, рассчитанных из соотношений Ван-дер-Вальсовых объемов и площадей Ван-дер-Вальсовых поверхностей. Описаны алгоритмы расчета влияния высоких давлений на значения Ван-дер-Вальсовых объемов, площадей Ван-дер-Вальсовых поверхностей и связанных с ними параметров. Приведены примеры расчета зависимости адсорбции поверхностно-активного вещества от рабочего давления. Показана численная зависимость толщины адсорбционного слоя от изменения давления для ряда значений давления. Описан метод определения течения физико-химических превращений по значениям времени диэлектрической релаксации. Данный метод позволяет определять значения давлений соответствующих появлению реологических эффектов в рабочей среде. Приведен пример реологического эффекта, возникающего в малых зазорах под действием образующихся адсорбционных слоев. Экспериментально подтверждено наличие фазовых и структурных превращений в малых зазорах гидравлических приводов высокого давления. Также экспериментально доказано наличие описываемых реологических эффектов в зазорах меньше 10 мк для жидкостей углеводородного состава и их отсутствие подобных эффектов в объеме идентичной углеводородной среды при таких же давлениях. Произведен анализ полученных результатов.

Ключевые слова: адсорбционные процессы, приводы высокого давления, реологические эффекты в малых зазорах, ротационный вискозиметр высокого давления.

Введение. Повышение ресурса агрегатов и минимизация износа поверхностей пар трения имеет первостепенное значение для гидроприводных систем и машиностроения в целом, но отличительной чертой систем высокого давления являются значительные рабочие нагрузки на поверхности проточной части агрегатов и достаточно малые зазоры, обеспечивающие должную герметичность систем.

Как известно именно наличие на поверхности адсорбционного слоя и его структура во многом определяет требуемые трибологические свойства пар трения, препятствуя износу поверхностей. Поэтому развитие методов описания адсорбционных процессов на поверхностях проточной части гидравлических аппаратов и гидродинамических опор, а также получение численного решения зависимости данных процессов от термодинамических параметров является значимой прикладной задачей [1–2].

Методы определения масштаба адсорбции на поверхностях твердых тел, прежде всего, основываются на работах Ленгмюра, Фрейндлиха и Гиббса [3–5].

Причем дальнейшее развитие теории многослойной адсорбции (теории БЭТ) [6] также базируется на теории адсорбционных монослоев Ленгмюра. Адсорбционный процесс при образовании монослойной локализованной адсорбционной структуры на однородной поверхности можно описать при помощи изотермы Ленгмюра:

$$G_i = f(p).$$

Расчет и конструирование

1. Постановка задачи. При рассмотрении адсорбционных процессов необходимо понимать наличие предельных значений концентрации молекул поверхностно-активного на смачиваемой рабочей средой поверхности, что связано с заданными размерами площади поверхности твердого тела. Не стоит забывать и об обратимости процесса адсорбирования молекул, и стремлении системы к восстановлению термодинамического равновесия.

Поэтому значительное изменение термодинамических параметров реологической системы, например давления, приведет не только к изменению энергии системы, но и к изменению геометрических параметров молекулярных цепей [7–9]. Очевидно, что существуют ограничения в придании минимально возможных геометрических размеров молекулярным цепям поверхностно-активного без разрушения их структуры. Поэтому актуальной является разработка метода численного выражения адсорбционных процессов в малых зазорах гидравлических систем и методов инструментальной оценки реологических процессов, связанных с ними.

2. Решение поставленной задачи. Для определения геометрических параметров молекулярной цепи поверхностно-активного вещества можно записать следующие расчетные зависимости [6]:

Площадь необходимая для адсорбции одного моля поверхностно-активного вещества:

$$S_m = \frac{1}{G_i N_A}$$

Объем молекулы поверхностно-активного:

$$V = S_0 l_{\text{молекулы}}$$

Молекулярная масса в расчете на один моль поверхностно-активного вещества:

$$M = S_0 l_{\text{молекулы}} N_A \rho$$

Справедливо следующее:

$$l_{\text{молекулы}} = \frac{M}{S_0 N_A \rho} = \frac{M G_i}{\rho}$$

Поэтому количество адсорбированного вещества равно:

$$G_i = \frac{l_{\text{молекулы}} \rho}{M}$$

Очевидно, что длина молекулярной цепи характеризует не только изменение площади частицы, но и позволяет определить толщину адсорбционного слоя, так как считается, что молекулы поверхностно-активного вещества при адсорбции ориентируются на твердой поверхности, присоединяясь к ней электронейтральным концом молекулярной цепи. Молекулы жидких сред, находящихся в силовых полях, подвергаются деформации, следовательно, происходит изменение их геометрических параметров. Подобные явления свойственны рабочим жидкостям гидравлических систем высокого давления. Молекулы углеводородной среды при изменении рабочих давлений меняют свои линейные размеры, что приводит к изменению адсорбционных слоев, прежде всего, концентрации адсорбата и толщины слоя. Но определение геометрических размеров молекулярной цепи не позволяет оценивать ее расположение в среде, взаимодействие с расположенными рядом молекулами и межмолекулярные расстояния между ними. Поэтому принимая во внимание физический смысл Ван-дер-Вальсовых сил, целесообразно для оценки структуры адсорбционных слоев использовать не стандартные линейные размеры молекулы, а применять геометрические параметры молекулярной цепи, основанные на соотношении Ван-дер-Вальсовых объемов и площадей Ван-дер-Вальсовых поверхностей.

Определение значений Ван-дер-Вальсовых объемов базируется на методе инкрементов [10].

Плотность среды:

$$\rho = \frac{k_{\text{ср}} M}{N_A \sum \Delta V_i}$$

где N_A – число Авогадро, ΔV_i – Ван-дер-Вальсовый объем, M – молекулярная масса.

Коэффициент упаковки молекулярных цепей:

$$k_{\text{ср}} = \frac{N_A \sum \Delta V_i}{M/\rho}$$

Поэтому соотношение вязкости и плотности среды можно выразить, как:

$$\eta = \mu_k \cdot \frac{k_{\text{ср}} M}{N_A \sum \Delta V_i}$$

где η – динамическая вязкость, μ_k – кинематическая вязкость.

3. Экспериментальные исследования и полученные результаты. Очевидно, что с ростом давления будет происходить изменение как вязкости, так и плотности исследуемой среды.

По экспериментально полученным данным (табл. 1) возможно определение значений плотности (табл. 2).

Таблица 1

Вещество	η , mPas, 1 ат	η , mPas, 100 ат	η , mPas, 500 ат
Полидиметилсилоксан	1,936	2,110	2,420

Таблица 2

Вещество	$\rho_{\text{норм}}$, г/см ³ 1 ат	$\rho_{\text{струк}}$, г/см ³ 100 ат	$\rho_{\text{струк}}$, г/см ³ 500 ат	M, г/моль
Полидиметилсилоксан	0,968	0,977	1,016	236,12

Измерение вязкости производилось при помощи ротационного вискозиметра (рис. 1), измерительная система (рис. 2) – коаксиальные цилиндры, которого расположены в камере высокого давления (рис. 3).

Рис. 1. Ротационный вискозиметр высокого давления, гидравлическая схема: 1 – бак; 2 – всасывающий фильтр; 3 – подводная линия; 4 – шестеренный насос; 5 – коллектор низкого давления, выполненный в корпусе насоса; 6 – насосная станция; 7 – напорная линия; 8 – вентиль; 9 – сливная линия; 10 – манометр; 11, 14 – дроссель; 12, 13 – предохранительный клапан; 15 – напорный фильтр; 16 – мультипликатор

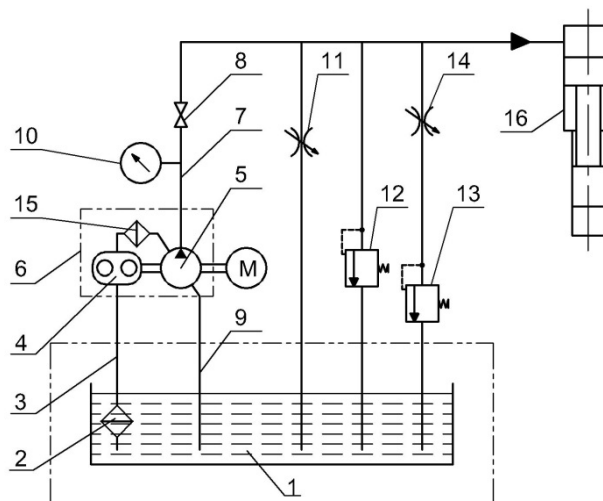


Рис. 2. Измерительная система – коаксиальные цилиндры Серле

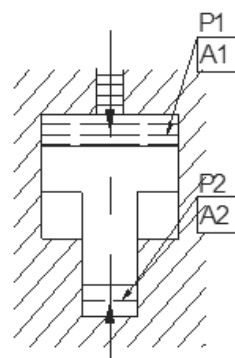


Рис. 3. Камера высокого давления

Причем конструкция измерительной ячейки, система коаксиальных цилиндров, имитирует течение жидкой среды в зазоре и позволяет воспроизводить условия, аналогичные рабочим условиям гидродинамических опор качения. Внутренний подвижный цилиндр измерительной системы Серле приводится в движение электродвигателем, а определение вязкости производится путем пересчета момента двигателя [11–16]:

Расчет и конструирование

Мощность двигателя:

$$N = M_d \Omega.$$

Совершаемая работа:

$$A = M_d \Omega t,$$

где t – время.

Крутящий момент:

$$M_d = 2\pi h R_j^2 \tau,$$

где R – радиус.

Напряжение сдвига:

$$\tau = \eta \dot{\gamma},$$

где $\dot{\gamma}$ – градиент скорости.

Угловая скорость:

$$\Omega = \frac{R_u^2 - R_j^2}{2R_u^2} \dot{\gamma}.$$

После подстановки получим:

$$N = \pi(R_u^2 - R_j^2) h \frac{R_j^2}{R_u^2} \dot{\gamma} \tau,$$

где объем образца:

$$V = \pi(R_u^2 - R_j^2) h.$$

Поэтому

$$N = V \frac{R_j^2}{R_u^2} \dot{\gamma} \tau = V \frac{1}{\delta^2} \dot{\gamma} \tau \dot{\gamma}$$

или

$$N = V \eta \frac{\dot{\gamma}^2}{\delta^2}.$$

Появление реологических аномалий в малых зазорах, не воспроизводимых в объемах данных сред при аналогичных давлениях, описано рядом независимых исследователей [7–9]. Прежде всего, при эксплуатации и проектировании гидравлического оборудования представляет интерес рост вязкости рабочих сред в малых зазорах приводов высокого давления, отсутствующий в объеме рабочих сред. Во многом это обосновано особенностью гидродинамики граничного слоя и процессов адсорбции жидкой среды на поверхностях проточной части [17]. Одним из существенных ограничений в расширении наших знаний о гидродинамике граничных слоев в малых зазорах является отсутствие необходимой технической базы, позволяющей производить адекватную оценку изменения физико-химических состояний рабочей среды в подобных условиях. Существует метод регистрации значений давления физико-химических превращений (метод Ю.А. Атанова) [18], который возможно использовать при исследованиях рабочих сред в малых зазорах (от 10 мк). Метод Ю.А. Атанова основан на пропорциональности вязкости времени диэлектрической релаксации:

$$\tau_r = \frac{4\pi R^3}{kT} \eta,$$

где k – постоянная Больцмана, R – радиус молекулы.

Подставив значения $T = 300$ К, $R = 10^{-10}$ м, $\eta = 10^4$ Па·с, получаем значение $\tau_r \sim 10^{-4}$ с, соответствующее переходу поляризованной системы в неполяризованное состояние.

Также справедливо:

$$\tau_r = \frac{1}{2\pi\nu_{\tau_r}} \sqrt{\frac{\varepsilon'}{\varepsilon''}},$$

где ε'' – неполярная часть диэлектрической проницаемости, ε' – статическая диэлектрическая проницаемость, ν_{τ_r} – частота внешнего электрического поля, которая соответствует максимуму тангенса угла наклона диэлектрических потерь.

Приведенный метод предназначен для исследования полярных сред, но также пригоден и для неполярных сред, в присутствии полярных присадок, а так как большинство применяемых рабочих жидкостей содержит, как правило, комплексы полярных присадок, то данный метод весьма актуален и может быть востребован. Принимая во внимание, что ряду эмульсолов присущ резкий рост электрического сопротивления, который соответствует давлению затвердевания, очевидна

целесообразность применения метода замера электрического сопротивления при исследовании кристаллизующихся жидкостей. Для иллюстрации течения фазовых и структурных превращений в малых зазорах приводов высокого давления проведены исследования поведения жидкости в зазорах плунжерных пар при нагружении гидростатическим давлением [17]. Полученные зависимости для масел И-30 и АМГ-10 отображают нелинейность изменений мощности, потребляемой системой для осуществления перемещения плунжера, с ростом давления в системе, иллюстрируя нелинейность изменения вязкости рабочей среды в малом зазоре, изменение которой в свою очередь является следствием фазовых, структурных изменений. Очевидно, что наблюдаемый реологический эффект является одной из причин залипания золотников в процессе их эксплуатации.

Измеряемые данные, по сути, являются вольт-амперной характеристикой, то есть электрическим сигналом, пригодным для подачи в качестве входного сигнала на АЦП и анализа ЭВМ:

$$N = UI,$$

где U – напряжение, I – сила тока.

Учитывая особенности конструкции измерительной ячейки и методики измерения, возможна автоматизация процесса анализа адсорбционных свойств вещества.

Примечательно, что схожей аномалии, изменения вязкости, в большом объеме исследуемой среды не зафиксировано, что подтверждает наличие процессов полимеризации рабочей среды в пристеночной зоне малых зазоров, например, зазоров золотников. В целях подтверждения наличия физико-химических процессов в малом зазоре проведена серия экспериментов по определению диэлектрической проницаемости рабочей среды в зазорах различной ширины, замеры проведены для индустриального масла И-30 в зазорах 1 мм и 10 мк. Конструктивное исполнение оборудования для исследования диэлектрических характеристик, как правило, заключается в создании цилиндрического конденсатора с достаточно большой величиной зазора между обкладками (обычно зазор имеет порядок нескольких миллиметров), конденсатор помещается в камеру высокого давления. В рамках презентуемого исследования для исследования поведения жидкости в зазоре использован плоский конденсатор. Электроды – шлифованные пластины из стали ХВГ, разделенные на 10 % своей длины фторопластовой пленкой толщиной 10 мк, оставшаяся часть зазора является полостью для заполнения исследуемой средой. Удерживающие обоймы изготовлены из фторопласта Ф-4. Замеры проводились в диапазоне низких частот (до 500 Гц), рис. 4 и 5. Примечательно, что диэлектрическая проницаемость в малом зазоре значительно зависит не только от давления, но и от времени выдержки. На рис. 4 и 5 данные приведены для времени выдержки 30 мин, а зона изменения проницаемости качественно совпадает с зоной возрастания трения в зазоре.

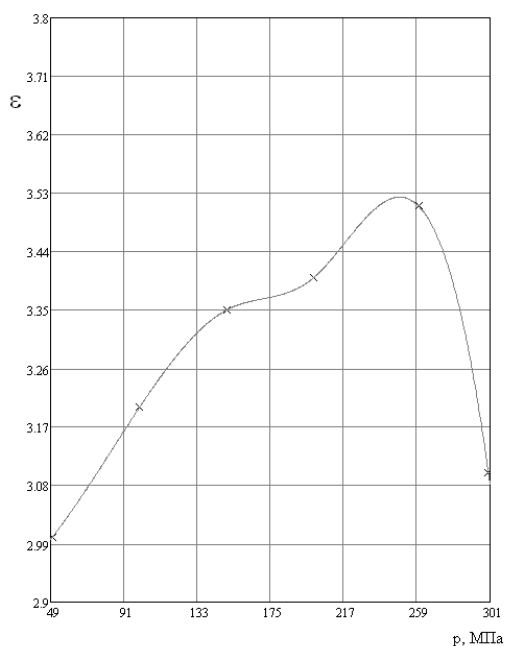


Рис. 4. Диэлектрическая проницаемость в объеме рабочей среды

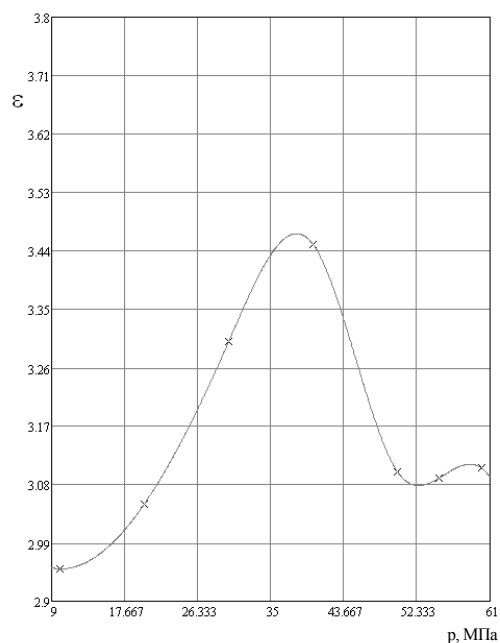


Рис. 5. Диэлектрической проницаемость в зазоре 10 мк, заполненном той же рабочей средой

Расчет и конструирование

4. Численное моделирование. Для расчета влияния изменения термодинамических факторов (давления) на физические параметры системы применим ряд итерационных процессов, общий алгоритм реализации которых можно представить в виде: алгоритм расчета модуля упругости – определение вязкости образца → расчет плотности по полученным значениям → пересчет объема исследуемого образца $V_{\text{образца}}$ → пересчет коэффициента объемного сжатия β_V → расчет модуль упругости E

$$\beta_{Vn} = - \frac{1}{V_{n \text{ образца}}} \frac{\Delta V_{n \text{ образца}}}{\Delta p_n},$$

$$V_{n \text{ образца}} - \Delta V_{n \text{ образца}} = V_{n+1 \text{ образца}},$$

$$E_n = \frac{1}{\beta_{Vn}}.$$

Алгоритм расчета коэффициента молекулярной упаковки – определение вязкости образца → расчет плотности по полученным значениям → пересчет объема исследуемого образца $V_{\text{образца}}$ → пересчет Ван-дер-Вальсового объема молекулярной цепи $\Delta V_{\text{молекулы}}$ → пересчет коэффициента упаковки $k_{\text{ср.}}$

$$V_{n \text{ образца}} - \Delta V_{n \text{ образца}} = V_{n+1 \text{ образца}},$$

$$\frac{\Delta V_{n \text{ образца}}}{V_{n \text{ образца}}} = \frac{\Delta V_{n i \text{ молекулы}}}{V_{n i \text{ молекулы}}},$$

$$V_{n i \text{ молекулы}} - k_{n \text{ ср.}} \cdot \Delta V_{n i \text{ молекулы}} = V_{n+1 \text{ молекулы}},$$

$$k_{n \text{ ср.}} = \frac{N_A \sum \Delta V_{n i}}{M/\rho_n}.$$

Так как в данном интервале давлений не происходит изменений модуля упругости, можно допустить и отсутствие значимых изменений в коэффициенте упаковки молекулярных цепей, табл. 3. Выразим модуль упругости как функцию Ван-дер-Вальсовых объемов и площадей Ван-дер-Вальсовых поверхностей [10]:

$$E = \frac{\sum_i \Delta V_i}{\sum_i \frac{\Delta V_i S_i^2}{k_i l_i}},$$

где k_i – коэффициент упругости молекулярной цепи (до 2000 ат остается неизменным), l_i – характерный размер межмолекулярного расстояния.

Таблица 3

Вещество	$k_{1 \text{ ср.раств}}$	$k_{100 \text{ ср.раств}}$	$k_{500 \text{ ср.раств}}$
Полидиметилсилоксан	0,65	0,65	0,65

Для определения соотношения геометрических параметров молекулы поверхностно-активного вещества введем параметр характеризующий форму молекулярной цепи:

$$Y = \frac{\Delta V_i}{S \cdot l_{\text{молекулы}}},$$

где $l_{\text{молекулы}}$ – длина молекулы.

Результаты расчета параметра, характеризующего форму молекулярной цепи, для давлений 1, 100 и 500 ат (табл. 4).

Таблица 4

Вещество	Y_1	Y_{100}	Y_{500}
Полидиметилсилоксан	0,0981	0,0990	0,1027

Алгоритм расчета параметров, характеризующих форму молекулярной цепи – определение начальных геометрических параметров → расчет ΔY → пересчет Y

$$\Delta Y_{n-(n+1)} = \frac{Y_n \cdot \Delta V_n \%}{100},$$

$$Y_n + \Delta Y_{n-(n+1)} = Y_{n+1}.$$

Следовательно:

$$S_i = \frac{\Delta V_i}{Y \cdot l_{\text{молекулы}}}.$$

Учитывая, что камера высокого давления оснащена пьезоэлектрическим датчиком давления, полностью погруженным в жидкую среду, деформацию линейных размеров молекулярной цепи можно представить:

$$\varepsilon_{ij} = k_{\varepsilon_{ij}} \sigma_{ij},$$

где $k_{\varepsilon_{ij}}$ – коэффициент кратности деформации, σ_{ij} – тензор механических напряжений пьезоэлектрического элемента.

В результате проведенного численного моделирования получены значения параметров молекулярных цепей, которые сведены в табл. 5–7.

Таблица 5

Вещество	$\Sigma S, \text{Å}^2, 1 \text{ ат}$	$\Sigma S, \text{Å}^2, 100 \text{ ат}$	$\Sigma S, \text{Å}^2, 500 \text{ ат}$
Полидиметилсилоксан	249,30	247,09	238,19

Таблица 6

Вещество	$l_{\text{молекулы}}, \text{Å}, 1 \text{ ат}$	$l_{\text{молекулы}}, \text{Å}, 100 \text{ ат}$	$l_{\text{молекулы}}, \text{Å}, 500 \text{ ат}$
Полидиметилсилоксан	10,765	10,664	10,255

Таблица 7

Вещество	$\Sigma \Delta V_i, \text{Å}^3, 1 \text{ ат}$	$\Sigma \Delta V_i, \text{Å}^3, 100 \text{ ат}$	$\Sigma \Delta V_i, \text{Å}^3, 500 \text{ ат}$
Полидиметилсилоксан	263,34	260,86	250,84

Аналогичным способом найдены требуемые параметры и для интервала давлений 1000–2000 ат. По полученным на основе соотношений Ван-дер-Вальсовых объемов и площадей Ван-дер-Вальсовых поверхностей линейным геометрическим размерам рассчитаны изменения адсорбции вещества при различных давлениях для адсорбционного монослоя (табл. 8).

Таблица 8

Вещество	$G_i \cdot 10^{-10},$ моль/см ² 1 ат	$G_i \cdot 10^{-10},$ моль/см ² 100 ат	$G_i \cdot 10^{-10},$ моль/см ² 500 ат	$G_i \cdot 10^{-10},$ моль/см ² 1000 ат	$G_i \cdot 10^{-10},$ моль/см ² 1500 ат	$G_i \cdot 10^{-10},$ моль/см ² 2000 ат
Полидиметилсилоксан	0,044132	0,044124	0,044126	0,044258	0,044529	0,045069

Как уже было отмечено, изменение длины молекулярной цепи в механических полях служит характеристикой изменения толщины адсорбционного слоя, а для мономолекулярных слоев изменение длины молекулярной цепи поверхностно-активного вещества будет равно изменению толщины адсорбционного слоя. Незначительный провал в значениях адсорбции ПАВ можно объяснить тем, что при данных давлениях не происходит изменения упаковки молекулярных цепей, то есть ее уплотнения, поэтому уменьшение геометрических параметров молекул приводит к снижению численных значений площади покрытия поверхности. Также необходимо отметить, что именно адсорбционные слои обуславливают возникновение эффектов залипания пар трения, так как процесс трения в малых зазорах протекает в граничных слоях и может идти при соприкосновении адсорбционных полислоев. Поэтому возможно образование своего рода сшивок адсорбционных слоев на противоположных поверхностях трения с ростом давления и уплотнения молекулярной структуры, а также под действием сшивавших агентов (компонентов присадок). В случае долгого простоя оборудования залипание пар трения связано с упорядочением молекулярной структуры, взаимной ориентацией молекулярных цепей по дипольному механизму и истечением из зазора более низкомолекулярных компонентов, оставляя в зазоре полимерную матрицу с более высокой вязкостью и неньютоновскими свойствами. Уменьшение толщины адсорбционного слоя в процентах приведено в табл. 9.

Таблица 9

Вещество	$h, \%, 100 \text{ ат}$	$h, \%, 500 \text{ ат}$	$h, \%, 1000 \text{ ат}$	$h, \%, 1500 \text{ ат}$	$h, \%, 2000 \text{ ат}$
Полидиметилсилоксан	0,94	4,74	6,28	7,85	8,41

Расчет и конструирование

5. Выводы. Разработанный метод описания и исследования адсорбционных процессов в малых зазорах позволяет определять зависимость количества адсорбированного поверхностно-активного вещества от давления и регистрировать значения давления интервалов возникновения реологических аномалий. Предложенная методика расчета учитывает изменение длины молекулярной цепи, как изменение линейного параметра, рассчитанного, исходя их соотношения Ван-дер-Вальсовых объемов и площадей Ван-дер-Вальсовых поверхностей, позволяя учитывать фактическое расстояние, занимаемое молекулой в пространстве под действием сил Ван-дер-Вальсового взаимодействия, что крайне важно при расчетах процессов многослойной адсорбции.

6. Заключение. Дальнейшее развитие теории адсорбционных процессов и методов расчета их параметров в условиях высоких давлений позволит более полно прогнозировать поведение рабочих и смазочных сред и анализировать трибологические свойства поверхностей проточной части гидравлических систем и гидродинамических опор скольжения, что значительно сократит износ и увеличит ресурс различных агрегатов. Также не менее важно и фундаментальное значение подобных исследований [19–36], позволяющих переосмыслить физические основы трибологических и реологических явлений.

Литература

1. Гаркунов, Д.Н. *Триботехника (износ и безызносность)* / Д.Н. Гаркунов. – М.: Моск. сельскохоз. академия, 2001. – 616 с.
2. Гаркунов, Д.Н. *Триботехника. Конструирование, изготовление и эксплуатация машин* / Д.Н. Гаркунов. – М.: Изд-во МСХА, 2002. – 632 с.
3. Langmuir, I. *Über einige neue Methoden zur Untersuchung von monomolekularen Filmen* / I. Langmuir, K.B. Blodgett // *Kolloid Zeitschrift*. – 1935. – Vol. 73. – S. 257–263.
4. Freundlich, H.M.F. *Over the Adsorption in Solution* / H.M.F. Freundlich // *J. Phys. Chem.* – 1906. – Vol. A57. – P. 385.
5. Gibbs, J.W. *A method of geometrical representation of the thermodynamic properties of substances by means of surfaces* / J.W. Gibbs // *Trans. Connecticut Acad. Arts and Sciences*. – 1873. – Vol. II. – P. 382–404.
6. Левченко, С.И. *Физическая и коллоидная химия: конспект лекций. Ч. 4* / С.И. Левченко. – Ростов-на-Дону: Изд-во Ростов. гос. ун-та, 2004. – 31 с.
7. Золотых, Е.В. *Исследования в области высоких давлений* / Е.В. Золотых. – М.: Изд-во стандартов, 1987. – 303 с.
8. Ахматов, А.С. *Молекулярная физика граничного трения* / А.С. Ахматов. – М.: Физматгиз, 1963. – 472 с.
9. Ершов, Б.И. *Утечки жидкости в узлах гидростатических машин и устройств* / Б.И. Ершов // *Вестник машиностроения*. – 1987. – № 1. – С. 25–27.
10. Аскадский, А.А. *Компьютерное материаловедение полимеров. Т. 1: Атомно-молекулярный уровень* / А.А. Аскадский, В.И. Кондрашенко. – М.: Науч. мир, 1999. – 544 с.
11. Циклис, Д.С. *Техника физико-химических исследований при высоких давлениях* / Д.С. Циклис. – М.: Химия, 1965. – 416 с.
12. Редников, С.Н. *Зависимость внутренней энергии однокомпонентной углеводородной системы от размера частицы при снятии вязкостной характеристики в ротационном вискозиметре высокого давления* / С.Н. Редников, К.В. Найгерт // *Вестник ПНИПУ. Аэрокосм. техника*. – 2014. – № 36. – С. 143–154.
13. Мотавкин, А.В. *Определение реологических параметров полимерных композитов* / А.В. Мотавкин, Е.М. Покровский, В.Ф. Скородумов // *Высокомолекулярные соединения*. – 2005. – Т. А47, № 9. – С. 1728–1734.
14. Скородумов, В.Ф. *Термодинамика плавления полимеров при высоких давлениях* / В.Ф. Скородумов, Е.М. Покровский, А.В. Мотавкин // *Химические волокна*. – 2005. – № 1. – С. 29–32.
15. Яхно, О.М. *Основы реологии полимеров* / О.М. Яхно, В.Ф. Дубовицкий. – Киев: Виц. шк., 1976. – 185 с.
16. Скородумов, В.Ф. *Термодинамические аспекты стеклования под давлением* / В.Ф. Скородумов // *Журнал физ. химии*. – 1994. – Т. 68, № 12. – С. 2254–2256.
17. Найгерт, К.В. *Процессы полимеризации рабочей среды в зазорах золотниковых пар* /

К.В. Найгерт, С.Н. Редников, Н.М. Япарова // Вестник ПНИПУ. Аэрокосм. техника. – 2016. – № 46. – С. 172–190. DOI: 10.15593/2224-9982/2016.46.10

18. Атанов, Ю.А. Релаксация электрической поляризации в вязкотекучих полиметилсилоксанах до давлений 11 кбар / Ю.А. Атанов // ЖВС. Краткие сообщения. – 1970. – № 3 – С. 224–226.

19. Flattening Process of Polymer Chains Irreversibly Adsorbed on a Solid / Mani Sen, Nai-sheng Jiang, Justin Cheung et al. // ACS Macro Lett. – 2016. – Vol. 5 (4). – P. 504–508. DOI: 10.1021/acsmacrolett.6b00169

20. Adsorption and Thermal Processing of Glycolaldehyde, Methyl Formate, and Acetic Acid on Graphite at 20 K / Daren J. Burke, Fabrizio Puletti, Paul M. Woods et al. // J. Phys. Chem. A. – 2015. – Vol. 119 (26). – P. 6837–6849. DOI: 10.1021/acs.jpca.5b04010

21. Binary Adsorption Processes of Albumin and Immunoglobulin on Hydrophobic Charge-Induction Resins / Qilei Zhang, Ferdinand Schimpf, Hui-Li Lu et al. // Chem. Eng. Data. – 2016. – Vol. 61 (3). – P. 1353–1360. DOI: 10.1021/acs.jced.5b01108

22. Kaloni, T.P. Large Enhancement and Tunable Band Gap in Silicene by Small Organic Molecule Adsorption / T.P. Kaloni, G. Schreckenbach, M.S. Freund // J. Phys. Chem. C. – 2014. – Vol. 118 (40). – P. 23361–23367. DOI: 10.1021/jp505814v

23. Peyghan, A.A. A large gap opening of graphene induced by the adsorption of CO on the Al-doped site / A.A. Peyghan, M. Noei, M.B. Tabar // Mol. Model. – 2013. – Vol. 19, Iss. 8. – P. 3007–3014. DOI: 10.1007/s00894-013-1832-x

24. Adsorption and surface diffusion of silicon growth species in silicon carbide chemical vapour deposition processes studied by quantum-chemical computations / E. Kalered, H. Pedersen, L. Ojamäe, E. Janzén // Theor. Chem. Acc. – 2013. – Vol. 132. – P. 1403. DOI: 10.1007/s00214-013-1403-3

25. Richter, R. Pathways of Lipid Vesicle Deposition on Solid Surfaces: A Combined QCM-D and AFM Study / R. Richter, A. Mukhopadhyay, A. Brisson // Biophys J. – 2003. – Vol. 85 (5). – P. 3035–3047. DOI: 10.1016/S0006-3495(03)74722-5

26. Cohen Stuart, M.A. Adsorbed Polymers in Colloidal Systems: from Statics to Dynamics / M.A. Cohen Stuart // Polymer Journal. – 1991. – Vol. 23. – P. 669–682. DOI: 10.1295/polymj.23.669

27. Shayeganfa, F. Energy Gap Tuning of Graphene Layers with Single Molecular F2 Adsorption / F. Shayeganfa // The Journal of Physical Chemistry C. – 2015. – Vol. 119 (22). – P. 12681–12681. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b01560

28. Adsorption of F⁻, Cl⁻, Li⁺ and Na⁺ on the Exterior Surface of Mg₁₂O₁₂ Nanocage in the Gas Phase and Water Media: A DFT Study / M. Solimannejad, H. Jouypazadeh, S. Kamalinahad et al. // Phys. Chem. Res. – 2016. – Vol. 4, № 4. – P. 591–605. DOI: 10.22036/pcr.2016.16051

29. Karssemeijer, L.J. Diffusion-desorption ratio of adsorbed CO and CO₂ on water ice / L.J. Karssemeijer, H.M. Cuppen // J. Astronomy & Astrophysics. – 2014. – Vol. 569. – P. 1–4. DOI: 10.1051/0004-6361/201424792

30. Dzade, N.Y. A Density Functional Theory Study of the Adsorption of Benzene on Hematite (α -Fe₂O₃) Surfaces / N.Y. Dzade, A. Roldan, N.H. de Leeuw // J. Minerals. – 2014. – Vol. 4. – P. 89–115. DOI: 10.3390/min4010089

31. Adsorption of CO molecules on doped graphene: A first-principles study / Wang W., Zhang Y., Shen C., Chai Y. // AIP Advances. – 2016. – Vol. 6, № 2. – P. 0253171–0253178. DOI: 10.1063/1.4942491

32. Microstructure formation and kinetics in the random sequential adsorption of polydisperse tethered nanoparticles modeled as hard disks / J.J. Gray, D.H. Klein, B.A. Korgel, R.T. Bonnecaze // J. Langmuir. – 2001. – Vol. 17 (8). – P. 2317–2328. DOI: 10.1021/la001029j

33. Tunable band gap and doping type in silicene by surface adsorption: towards tunneling transistors / Ni Z., Zhong H., Jiang X. et al. // Nanoscale. – 2014. – Vol. 6 (13). – P. 7609–7618. DOI: 10.1039/c4nr00028e

34. Lavrik, N.V. Cantilever transducers as a platform for chemical and biological sensors / N.V. Lavrik, M.J. Sepaniak, P.G. Datskos // Review of scientific instruments. – 2004. – Vol. 75 (7). – P. 2229–2253. DOI: 10.1063/1.1763252

35. Wang, Z.L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications / Wang Z.L. // Journal of physics: condensed matter. – 2004. – Vol. 16. – P. 829–858. DOI: 10.1088/0953-8984/16/25/R01

36. Wu, X. Adsorption of transition-metal atoms on boron nitride nanotube: A density-functional study / Wu X., Zeng X.C. // The Journal of Chemical Physics. – 2006. – Vol. 125. DOI: 10.1063/1.2218841

Редников Сергей Николаевич, кандидат технических наук, доцент, Технический университет УГМК, г. Верхняя Пышма, Свердловская область, srednikov@mail.ru.

Найгерт Катарина Валерьевна, старший преподаватель, Технический университет УГМК, г. Верхняя Пышма, Свердловская область, kathy_naigert@mail.ru.

Прокудина Людмила Александровна, доктор физико-математических наук, профессор кафедры «Прикладная математика», Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, prokudina-la@mail.ru.

Поступила в редакцию 12 сентября 2016 г.

DOI: 10.14529/engin170103

THE METHOD OF CALCULATION FOR THE ADSORBED PROCESS IN THE SMALL GAPS OF A LIQUID END OF HIGH PRESSURE HYDRAULIC ACTUATORS

S.N. Rednikov¹, srednikov@mail.ru,
K.V. Naigert¹, kathy_naigert@mail.ru,
L.A. Prokudina², prokudina-la@mail.ru

¹Technical University UMMC, Verkhnyaya Pyshma, Sverdlovsk region, Russian Federation,

²South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

In the article it is offered the method of quantitative description of adsorption process on the surfaces in the small gaps of a liquid end of hydraulic apparatus. It is analyzed the influence of adsorption on tribological properties of friction couples and the dependence of this process on high pressure. The authors examined the mechanisms of formation of the adsorption films. It is showed the ways of measuring by high pressure rotary viscometer of the working fluid parameters which are necessary to calculate the required input values. It is specified the benefits of using by calculation the linear dimensions of the molecular chains which are solved by the relations of the Van der Waals volumes and the Van der Waals surface areas. It is described the algorithms for the calculation of the impact of high pressure on the values of the Van der Waals volumes, the Van der Waals surface areas and dependent on them parameters. The examples of the calculation of dependence of the surfactant adsorption on working pressure are provided. It is showed numerical relationship of the thickness of the adsorbed layer on changing of pressure points. The method of the determination of physical and chemical transformations by values of the dielectric relaxation time is described. This method allows the pressures points identified by the rheological effects in the working environments. It is giving the example of the rheological effect appearing in small gaps by the adsorbed layers. The experiments confirmed the phase and structural transformations in small gaps of high pressure hydraulic actuators. The experiments also proved the existence of described rheological effects in the gaps less than 10 micron for hydrocarbon liquids and default of these rheological effects in the volumes of identical hydrocarbon environments by same pressures points. The obtained results were analyzed.

Keywords: adsorbed process, high pressure hydraulic actuators, rheological effects in the small gaps, high pressure rotary viscometer.

References

1. Garkunov D.N. *Tribotekhnika. Iznosibezyznosnost'* [Tribotechnology. Deterioration and Wearlessness]. Moscow, Moscow Agricultural Academy, 2001. 616 p.
2. Garkunov D.N. *Tribotekhnika. Konstruirovaniye, izgotovleniye i ekspluatatsiya mashin* [Tribotechnology. Design, Manufacture and Operation of the Machine]. Moscow, 2002. 632 p.
3. Langmuir I., Blodgett K.B. Über einige neue Methoden zur Untersuchung von monomolekularen Filmen. *Kolloid Zeitschrift*, 1935, vol. 73, ss. 257–263.

4. Freundlich H.M.F. Over the Adsorption in Solution. *J. Phys. Chem.*, 1906, vol. A57, p. 385.
5. Gibbs J.W. A Method of Geometrical Representation of the Thermodynamic Properties of Substances by Means of Surfaces. *Transactions of the Connecticut Academy*, 1873, vol. II, pp. 382–404.
6. Levchenkov S.I. *Fizicheskaya i kolloidnaya khimiya. Konspekt lektsiy*. [Physical and Colloid Chemistry. Lecture notes. Part 4]. Rostov-on-Don, Publishing House of the Rostov State University, 2004, 31 p.
7. Zolotykh E.V. *Issledovaniya v oblasti vysokikh davleniy* [Research in the Field of High Pressure]. Moscow, Izdatelstvo standartov Publ., 1987. 303 p.
8. Akhmatov A.S. *Molekulyarnaya fizika granichnogo treniya* [Molecular Physics of Boundary Friction]. Moscow, Fizmatgiz Publ., 1963. 472 p.
9. Ershov B.I. [Leakage of Fluid in the Hydrostatic Units of Machines and Devices]. *Vestnik mashinostroyeniya*, 1987, no. 1, pp. 25–27. (in Russ.)
10. Askadskiy A.A., Kondrashenko V.I. *Kompyuternoe materialovedenie polimerov. Tom 1. Atomno-molekulyarnyy uroven'* [Computational Materials Engineering for Polymers. Vol. 1. Atomic Molecular Level]. Moscow, Nauchnyy mir Publ., 1999. 544 p.
11. Tsiklis D.S. *Tekhnika fiziko-khimicheskikh issledovaniy pri vysokikh davleniyakh* [The Techniques for Physico-Chemical Studies at High Pressures]. Moscow, Khimiya Publ., 1965. 416 p.
12. Rednikov S.N., Naigert K.V. [Dependency of Internal Energy of One-Component Hydrocarbon System on the Particle Size when Reading the Viscosity Characteristics in High-Pressure Rotational Viscometer]. *Bulletin PNIPU. Aerospace Equipment*, 2014, no. 36, pp. 143–154. (in Russ.)
13. Motavkin A.V., Pokrovsky E.M., Skorodumov V.F. [The Determination of Rheological Parameters of Polymer Composites]. *Vysokomolek. Soyed.*, 2005, vol. A47, no. 9, pp. 1728–1734. (in Russ.)
14. Skorodumov V.F., Pokrovsky E.M., Motavkin A.V. [The Thermodynamics of Polymers Melting by High Pressure]. *Khimicheskiye volokna*, 2005, no. 1, pp. 29–32. (in Russ.)
15. Yakhno O.M., Dubovitskiy V.F. *Osnovy reologii polimerov* [Rheological Fundamentals of Polymers]. Kiev, Vishchaya shkola Publ., 1976. 185 p.
16. Skorodumov V.A. [Thermodynamic Aspects of Vitrification under Pressure]. *Journal of Physical Chemistry*, 1994, vol. 68, no. 12, pp. 2254–2256. (in Russ.)
17. Naigert K.V., Rednikov S.N., Yaparova N.M. [The Processes of Polymerization of Working Fluid in the Gaps of Hydraulic Spool Couples]. *Bulletin PNIPU. Aerospace Equipment*, 2016, no. 46, pp. 172–190. (in Russ.) DOI: 10.15593/2224-9982/2016.46.10
18. Atanov Y.A. [The Relaxation of the Electric Polarization of the Plastic Polymethylat a Pressure up to 11 kBar]. *ZHVS. Kratkiye soobshcheniya*, 1970, no. 3, pp. 224–226. (in Russ.)
19. Sen M., Jiang N., Cheung J., Endoh M.K., Koga T., Kawaguchi D., Tanaka K. Flattening Process of Polymer Chains Irreversibly Adsorbed on a Solid. *ACS Macro Lett.*, 2016, vol. 5 (4), pp. 504–508. DOI: 10.1021/acs macro lett.6b00169
20. Burke D.J., Puletti F., Woods P.M., Viti S., Slater B., Brown W.A. Adsorption and Thermal Processing of Glycolaldehyde, Methyl Formate, and Acetic Acid on Graphite at 20 K. *J. Phys. Chem. A*, 2015, vol. 119 (26), pp. 6837–6849. DOI: 10.1021/acs.jpca.5b04010
21. Zhang Q., Schimpf F., Lu H.-L., Lin D.-Q., Yao S.-J. Binary Adsorption Processes of Albumin and Immunoglobulin on Hydrophobic Charge-Induction Resins. *Chem. Eng. Data*, 2016, vol. 61 (3), pp. 1353–1360. DOI: 10.1021/acs.jced.5b01108
22. Kaloni T.P., Schreckenbach G., Freund M.S. Large Enhancement and Tunable Band Gap in Silicene by Small Organic Molecule Adsorption. *J. Phys. Chem. C*, 2014, vol. 118 (40), pp. 23361–23367. DOI: 10.1021/jp505814v
23. Peyghan A.A., Noei M., Tabar M.B. A large Gap Opening of Graphene Induced by the Adsorption of CO on the Al-Doped Site. *J. Mol. Model*, 2013, vol. 19, iss. 8, pp. 3007–3014. DOI: 10.1007/s00894-013-1832-x
24. Kalered E., Pedersen H., Ojamäe L., Janzén E. Adsorption and Surface Diffusion of Silicon Growth Species in Silicon Carbide Chemical Vapour Deposition Processes Studied by Quantum-Chemical Computations. *Theor. Chem. Acc.*, 2013, vol. 132, p. 1403. DOI:10.1007/s00214-013-1403-3
25. Richter R., Mukhopadhyay A., Brisson A. Pathways of Lipid Vesicle Deposition on Solid Surfaces: A Combined QCM-D and AFM Study. *Biophys J.*, 2003, vol. 85 (5), pp. 3035–3047. DOI: 10.1016/S0006-3495(03)74722-5

26. Cohen Stuart M.A. Adsorbed Polymers in Colloidal Systems: from Statics to Dynamics. *Polymer Journal*, 1991, vol. 23, pp. 669–682. DOI: 10.1295/polymj.23.669
27. Shayeganfa F. Energy Gap Tuning of Graphene Layers with Single Molecular F2 Adsorption. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, vol. 119 (22), pp. 12681–12681. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b01560
28. Solimannejad M., Jouypazadeh H., Kamalinahad S., Noormohammadbeigi M. Adsorption of F⁻, Cl⁻, Li⁺ and Na⁺ on the Exterior Surface of Mg₁₂O₁₂ Nanocage in the Gas Phase and Water Media: A DFT Study. *Phys. Chem. Res.*, 2016, vol. 4, no. 4, pp. 591–605. DOI: 10.22036/pcr.2016.16051
29. Karssemeijer L.J., Cuppen H.M. Diffusion-desorption ratio of adsorbed CO and CO₂ on water ice. *J. Astronomy & Astrophysics*, 2014, vol. 569, pp. 1–4. DOI: 10.1051/0004-6361/201424792
30. Dzade N.Y., Roldan A., de Leeuw N.H. A Density Functional Theory Study of the Adsorption of Benzene on Hematite (α-Fe₂O₃) Surfaces. *J. Minerals*, 2014, vol. 4, pp. 89–115. DOI: 10.3390/min4010089
31. Wang W., Zhang Y., Shen C., Chai Y. Adsorption of CO molecules on doped graphene: A first-principles study. *AIP Advance*, 2016, vol. 6, no. 2, pp. 0253171–0253178. DOI: 10.1063/1.4942491
32. Gray J.J., Klein D.H., Korgel B.A., Bonnecaze R.T. Microstructure Formation and Kinetics in the Random Sequential Adsorption of Polydisperse Tethered Nanoparticles Modeled as Hard Disks. *J. Langmuir*, 2001, vol. 17(8), pp. 2317–2328. DOI: 10.1021/la001029j
33. Ni Z., Zhong H., Jiang X., Quhe R., Luo G., Wang Y., Ye M., Yang J., Shi J., Lu J. Tunable Band Gap and Doping Type in Silicene by Surface Adsorption: Towards Tunneling Transistors. *Nanoscale*, 2014, vol. 6 (13), pp. 7609–7618. DOI: 10.1039/c4nr00028e
34. Lavrik N.V., Sepaniak M.J., Datskos P.G. Cantilever Transducers as a Platform for Chemical and Biological Sensors. *Review of scientific instruments*, 2004, vol. 75 (7). pp. 2229–2253. DOI: 10.1063/1.1763252
35. Wang Z.L. Zinc Oxide Nanostructures: Growth, Properties and Applications. *Journal of physics: condensed matter*, 2004, vol. 16, pp. 829–858. DOI: 10.1088/0953-8984/16/25/R01
36. Wu X., Zeng X.C. Adsorption of Transition-Metal Atoms on Boron Nitride Nanotube: A Density-Functional Study. *The Journal of Chemical Physics*, 2006, vol. 125. DOI: 10.1063/1.2218841

Received 12 September 2016

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Редников, С.Н. Методика расчета адсорбционных процессов в малых зазорах проточной части приводов высокого давления / С.Н. Редников, К.В. Найгерт, Л.А. Прокудина // Вестник ЮУрГУ. Серия «Машиностроение». – 2017. – Т. 17, № 1. – С. 21–32. DOI: 10.14529/engin170103

FOR CITATION

Rednikov S.N., Naigert K.V., Prokudina L.A. The Method of Calculation for the Adsorbed Process in the Small Gaps of a Liquid End of High Pressure Hydraulic Actuators. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Mechanical Engineering Industry*, 2017, vol. 17, no. 1, pp. 21–32. (in Russ.) DOI: 10.14529/engin170103