

УДК 621.892:621.436

ПРИМЕНЕНИЕ АНИЗОТРОПИИ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ДЛЯ КОНТРОЛЯ РАБОЧИХ СВОЙСТВ СМАЗОЧНОГО МАСЛА

Маркова Л.В.

Белорусский национальный технический университет
Минск, Беларусь

Контроль физико-химических свойств смазочного масла в процессе эксплуатации трибосопряжений позволяет получать информацию о процессах, происходящих в трибосистеме на ранних стадиях изменения режима эксплуатации. Так, вязкость масла является одним из наиболее значимых показателей способности обеспечивать эффективную толщину слоя смазки между поверхностями трения, которая предотвращает ускоренное изнашивание трибосопряжения. В настоящее время ведутся разработки новых наукоёмких методов оценки вязкости смазочного масла, которые отличаются оперативностью и малыми габаритами.

Цель работы – оценить возможность применения анизотропии флуоресценции для оперативного контроля физико-химических свойств смазочных материалов трибосистем.

Определение кинетики затухания анизотропии даёт прямую информацию о диффузном вращательном движении флуоресцирующих молекул и, соответственно, о вязкости жидкой среды [1]. На основе зависимости анизотропии флуоресценции от вязкости среды разработаны методы измерения вязкости биологических растворов и полимерных материалов, в которые вводят флуоресцирующие “молекулярные роторы” (“хромофоры”) [2]. В смазочном же масле присутствуют флуоресцирующие молекулы базовой основы и присадок (молекулы ароматических и полициклических ароматических соединений), что не требует введения специальных флуоресцирующих маркеров.

Вязкость η жидкой среды и объём V вращающегося флуоресцирующего комплекса связаны с временем вращательной релаксации молекул соотношением:

$$\tau_{sp} = \frac{\eta V}{RT},$$

где T – термодинамическая температура; R – молярная газовая постоянная.

Для проверки применимости затухания анизотропии флуоресценции для оценки свойств смазочных масел выполнены экспериментальные исследования, задача которых состояла в установлении связи времени вращательной релаксации $\tau_{вр}$ с физико-химическими свойствами масла. При этом использовалась разработанная методика исследования кинетики затухания анизотропии флуоресценции на высокоскоростном флуорометре FL900 STD в режиме счета одиночных фотонов, которая заключалась в следующем. Возбуждалась флуоресценция образца масла коротким δ -импульсом вертикально поляризованного оптического излучения на длине волны 404 нм и регистрировалось изменение во времени интенсивности параллельно $I_{\parallel}(t)$ и перпендикулярно поляризованных $I_{\perp}(t)$ компонентов излучения. Смазочное масло представляет собой смесь сложных химических соединений и флуоресценция масла обусловлена присутствием ряда флуоресцирующих комплексов, поэтому функция затухания интенсивности флуоресценции компонентов $I_{\parallel}(t)$ и $I_{\perp}(t)$ в условных единицах вычислялась как сумма экспоненциальных затуханий отдельных комплексов по формуле:

$$I_{\parallel,\perp}(t) = A + \sum_i B_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_{фл,i}}\right),$$

где $\tau_{фл,i}$ – время флуоресценции поляризованного компонента i -того комплекса; B_i – множитель, характеризующий долевого вклад i -того комплекса; A – уровень фона.

Время флуоресценции поляризованных компонентов оценивалось по формуле [1]:

$$\tau_{\text{фл},\square,\perp} = \frac{\sum_i B_i \tau_{\text{фл},i}^2}{\sum_i B_i \tau_{\text{фл},i}}$$

Время вращательной релаксации молекул $\tau_{\text{вр}}$ определялось как среднее время затухания отдельных поляризованных компонентов.

Согласно предложенной методике исследована флуоресценция проб новых и работавших в гидравлических системах минеральных масел AW 220 и Rando HD46. Вычисленные времена флуоресценции параллельно $\tau_{\text{фл},\parallel}$ и перпендикулярно $\tau_{\text{фл},\perp}$ поляризованного излучения, время затухания анизотропии $\tau_{\text{вр}}$ флуоресценции, произведения ηV , а также кинематические вязкости тестируемых масел, измеренные капиллярным методом согласно ГОСТ 33-2000, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры флуоресценции и вязкости проб масел

Параметр	Масло AW 220		Масло Rando HD46	
	новое	работавшее	новое	работавшее
$\tau_{\text{фл},\parallel}$, нс	9,15	10,7	7,8	8,8
$\tau_{\text{фл},\perp}$, нс	11,85	13,8	10,5	12
$\tau_{\text{вр}}$, нс	10,5	12,21	9,17	10,42
$\eta V \cdot 10^{29}$, Па·с·м ³	5,0	4,3	3,7	4,2
Кинематическая вязкость при 40°C, сСт	191,6	215,3	45,11	46,09

Из полученных результатов следует, что время вращательной релаксации коррелирует с изменением вязкости масел. Однако оно зависит также от молекулярных объёмов флуорофоров масла, что необходимо принимать во внимание. Так, в качестве диагностического параметра физико-химических свойств масел следует использовать произведение ηV динамической вязкости масла и объёма флуоресцирующего комплекса. Очевидно, в этом случае может использоваться степень анизотропии флуоресценции

масла, определённая в некоторый фиксированный момент времени, что не требует записи и обработки большого объёма данных.

Литература

1. Lakowicz, J.R. Principles of Fluorescence Spectroscopy/J.R.Lakowicz – New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999.
2. Sensing of Flow and Shear Stress Using Fluorescent Molecular Rotors/M.A.Haidekker [et al.]//Sensor Letters.–2005–Vol.3.–P.42–48.

УДК 669.234.788

СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РАСПАДА ТВЕРДОГО РАСТВОРА ВОДОРОДА В ПАЛЛАДИИ ПРИ ОХЛАЖДЕНИИ ИЗ РАЙОНА КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ СИСТЕМЫ ПАЛЛАДИЙ-ВОДОРОД

Жиров Г.И.

Белорусский национальный технический университет
Минск, Беларусь

Гидридные превращения, по своей природе, представляют особый класс диффузионно-кооперативных фазовых превращений в твердом теле [1].

Впервые кинетика и морфология прямых гидридных превращений была изучена в работах [2-3], в которых было установлено, что при относительно низких температурах ($T \ll T_{кр} = 292^\circ\text{C}$) прямые $\alpha \rightarrow \beta$ гидридные превращения осуществляются по механизму зарождения и роста. При этом их кинетика описывается классическими С-образными кинетическими изотермическими диаграммами. Причиной С-образной формы изотермических кинетических диаграмм, являются противоположные температурные зависимости числа зародышей, способных к росту, и скорости диффузионного транспорта водорода к этим зародышам.

Результаты по морфологии показывают, что превращение развивается по механизму зарождения и роста зародышей. Причем