

від терміну випробувань – 80 год. Після 80-ти- годинної експлуатації смоку його розбирали і оцінювали ступінь зношування валу смоку. Дані випробувань насоса марки WEBER FP 464-038 показали, що за ступенем зношування смоку залежно від палив можна розмістити в такій послідовності: найбільший знос – у паливі II, помірний – в середовищі палива I і найменший – в паливі III.

Таблиця 2.15

Вплив етилового біо-естера ВЖК R-C(O)-OC₂H₅ (ет-біоест-ВЖК) з ацилами [R(17)-C(O)-] олеїнової, лінолевої, стеаринової тощо кислот, похідних від ріпакової олії як функціональних додатків до різних дисперсійних середовищ (в т.ч. і до палив) на їх навантажувальну здатність ($P_{кр.}$).

| Дисперсійне середовище | $P_{кр.}$ середовища без ет-біоестеру ВЖК, Н | $P_{кр.}$ середовища з додаванням 10 % об. ет-біоестер ВЖК, Н | Коефіцієнт зростання $P_{кр.}$ |
|------------------------|--|---|--------------------------------|
| 1. Біо-етанол | 60 | 120 | 2,0 |
| 2. Біо-паливо Е-85 | 75 | 110 | 1,47 |
| 3. Бензиловий спирт | 300 | 300 | 1,0 |
| 4. Хлорбензол | 620 | 760 | 1,23 |

8. Визначення характеру зношування поверхні спигової втулки вальниці ковзання паливного смоку (того ж типу) проводили на растровому електронному мікроскопі *РЕМ-106 И*. Найбільшого зношування зазнала поверхня втулки, що працювала в середовищі біопалива Е-85 (II). Тоді як поверхні втулок вальниць, що працювали в середовищах бензини АІ-95 та біопалива Е-85 II (з біоестерним компонентом) зазнавали м'якого, рівномірного за всією поверхнею деталей зношування, без глибоких пошкоджень.

9. Таким чином, додавання до біоетанольних палив нових біоестерних продуктів переробки технічних олій (в першу чергу ріпакової), які одночасно виконують подвійну роль: як компонентів композиційних палив, так і спеціальних присадок. Саме така подвійна

роля дозволяє розв'язувати проблему покращення якості біоетанольних палив за рахунок досягнення цілого комплексу позитивних ефектів, а саме: а) зниження корозійної агресивності до мінімуму; б) підвищення випаровуваності, а, отже, і тиску насиченої пари палив аж до легкого запалювання повітряно-паливної суміші у двигуні; в) покращення триботехнічних показників експлуатації вузлів тертя в середовищі біопалив (підвищення протизношувальної і протизадирної стійкості поверхонь вузлів; г) крім того, досягається підвищення екологічної безпеки довкілля і людини.

10. Ще одним етапом розв'язання проблеми створення якісних композиційних палив з біокомпонентами і біоприсадками, підвищеної біорозкладаємості було дослідження *корозійної агресивності палив з біоетанолом і біоестерами ВЖК* шляхом випробування трьох зразків: 1 – біопаливо Е-85 – базова рецептура; 2 – біопаливо Е-85П з додаванням нової біоприсадки «ет-біоестер ВЖК» з ріпакової олії; 3 – еталонне паливо – ізооктан.

Для оцінки корозійного впливу біоетанола і біопалива Е-85 на метали використовували метод випробування на мідній пластинці згідно ГОСТ 6321 (ISO 2/60-85), сутність якого полягає у витримки пластинки у відповідному паливі за підвищеної температури терміном від 3 год. до трьох діб з наступним фіксуванням змін її зовнішнього вигляду та стану поверхні, що характеризує наявність чи відсутність корозійного впливу палива на поверхню пластини.

Біопаливо Е-85 (зразок 1) через три години досить інтенсивно змінювало колір пластинки, що відповідає ступеню корозії 2. Тоді як пластинка в біопаливі Е-85П (зразок 2) практично не змінювала свого кольору (так само, як і в ізооктані, зразок 3) і оцінюється за ступенем 1. *Результати випробувань протягом 3-х діб такі:* біопаливо Е-85 (1) провокувало явно виражене ржавіння всієї поверхні пластинки, що оцінено за ступенем корозії 3; пластинка в біопаливі Е-85П практично не змінювала свого кольору та стану поверхні і відповідає ступеню 1.

Таким чином, результати корозійних випробувань трьох типів палив дозволяють зробити висновок, що нові біоприсадки, а саме – технічні біорідини, одержані естеролізом ріпакової олії (наприклад, ет-біоест-ВЖК) є корозійно инертними за умов їх вмісту в паливі в межах від 3,0 % до 30,0 % об. на основі цих результатів можна стверджувати, що нові біокомпоненти – біо-естери-ВЖК, похідні від технічних олій (зокрема ріпакової) можна раціонально використовувати і як паливні екобезпечні (високої біорозкладаємості) компоненти (в межах 10-30 % об.) композиційних палив, і як інгібітори корозії металічних поверхонь деталей вузлів тертя.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ

- 1 Авіаційні палива, мастильні матеріали, технічні рідини. Терміни та визначення: ДСТУ 3464-96. – [Чинний від 01.01.1998]. – К.: Управління Держспоживстандарту України, 1996. – 26 с.
- 2 Андрійшин М. П. Газ природний, палива та оливи: Монографія / М.П. Андрійшин, Я.С. Марчук, С.В. Бойченко. – Одеса: Астропринт, 2010. – 232 с.
- 3 Бензини автомобільні підвищеної якості: ДСТУ 4839:2007. – [Чинний від 01.01.2008]. – К.: Національний стандарт України, 2008. – 11 с.
- 4 Бойченко С.В. Моторные топлива и масла для современной техники: монографія / С.В. Бойченко, С.В. Иванов, В.Г. Бурлака. – К.: НАУ, 2005. – 216 с.
- 5 Бюлер К. Органические синтезы / К. Бюлер, Д. Пирсон. – М. : Мир, 1973. – Ч. 1. – 622 с.; Ч. 2. – 592 с.
- 6 Васильев И.П. Экологически чистые направления получения и использования топлив растительного происхождения в двигателях внутреннего сгорания / И. П. Васильев // Экотехнологии и ресурсосбережение – 2005. – № 1. – С. 19-25.
- 7 Васильев И.П. Результаты испытаний в дизельном двигателе смесей топлив растительного происхождения / И. П. Васильев // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2007. – № 2. – С. 3-11.
- 8 Горючие, смазочные материалы: Энциклопедический толковый словарь-справочник / Под ред. В.М. Школьников. – М.: ООО»Издательский центр «Технинформ» Междун. Академии Информатизации», 2007. – 736 с.
- 9 Гуреев А.А. Химмотология / А.А. Гуреев, И.Г. Фукс, В.А. Лашхи. М.: Химия, 1986. – 368 с.
- 10 Контроль цветности биодизельного топлива на основе рапсового масла / Л.И. Дадеко, А.В. Ковальчук, С.Л. Лотар, С.Ю. Глинкин // Масложировой комплекс. – 2009. – № 2 (25). – С. 56-57.

11 Данилов А.М. Применение присадок в топливах для автомобилей: Справочник / А.М. Данилов. – М.: Химия, 2000. – 229 с.

12 Жири тваринні і рослинні та олії: ДСТУ ISO 660:2009; 662:2004; 3960:2001; 3961:2004; 5509:2002; 6800:2001; 6884:2002; 6886:2003; 8534:2004; 15267: 2008; Олії ДСТУ 2575-94; 4350-2004; 4455:2005; 4568:2006; 4569:2006; 4633:2006; 5062:2008. – К.: Держспоживстандарт України. – Т.1, кн.2. – С. 124-127. – (Національні стандарти України).

13 Крайнюк А.И. Применение растительного масла в дизелях в качестве добавки к топливу / А.И. Крайнюк, И.П. Васильев, А.Е. Петренко, Ю.А Корчанова // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2001.– № 6. – С. 16-20.

14 Кириченко Л.М. Хіміко-технологічні аспекти переробки ріпакової олії в базові матеріали для паливно-мастильної галузі / Л. М. Кириченко, Г. О. Сіренко, В. І. Кириченко, В. П. Свідерський // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: УГХТУ, 2004. – № 2. – С. 171-178.

15 Кириченко В.В. Хіміко-технологічні аспекти комплексної переробки технічних олій на нові екологічно безпечні продукти / В.В. Кириченко, О.М. Полумбрик, В. І. Кириченко // Вопросы химии и химической технологии.–Днепропетровск : УДХТУ, 2008. – № 1. – С. 141-144.

16 Кириченко В. В. Якісні біоматеріали з технічних олій: Стан і перспективи переробки / В.В. Кириченко, О.М. Полумбрик, В.І. Кириченко // Хімічна промисловість України. – К., 2008. – № 3. – С. 9-18.

17 Кириченко В.І. Технології перероблення технічних олій на біосинтетичні матеріали та раціонального їх використання / В.І. Кириченко, С.В. Бойченко // Зб. праць наук.-практ. конф. Казантип – Еко-2011: Екологія, енерго- и ресурсосбережение, охрана окружающей среды. – Харків, Укр.ДНТЦ ”Енергосталь”, 2011. – С. 118-125.

18 Кириченко В.І. Біосинтетичні матеріали із технічних олій в контексті екобезпечних технологій одержання і використання / К.В. Бондаренко, С.В. Бойченко, В.І. Кириченко // Зб. наукових праць Вінницького національного аграрного ун-ту. Серія: Технічні науки, - 2011. - Вип. 7– С. 44-50.

19 Кириченко В.И. Комплексная переработка технических растительных масел: Концепция, методы и технологии / В.И. Кириченко, С.В. Бойченко, Л.М. Кириченко, В.П. Нездоровин // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – научно-техн. журнал НАН Украины, – К.: 2013.- №4 – С. 31-40.

20 Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам / А.М. Кулиев. – Л.: Химия, 1985. – 312 с.

21 Леонов В.Е. Технология производства экологически чистых топливных композиций из альтернативного топлива / В.Е. Леонов, Л.Н. Балахничева // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 1995 – №3. – С. 9-13.

22 Нафтопродукти. Палива рідкі. Номенклатура показників якості: ДСТУ 4345:2004. – [Чинний від 01.01.2006]. – К.: Управління Держспоживстандарту, 2006. – 18 с.

23 Нафтопродукти. Метод визначення біорозщеплюваності (SECL 33-A-93, NEQ): ДСТУ 4247:2003. К.: Держспоживстандарт України, 2004. – [Чинний від 2004-10-01]. – 10 с.

24 Нефтепродукты: ГОСТ 20284-74; ГОСТ 1929-87; ГОСТ 33-2000. Определение кинематической вязкости и расчет динамической вязкости; определение цвета.

25 Паливо ТС-1 для реактивних двигунів. Технічні умови: ГСТУ 320.00149943.011-99. – [Чинний від 07.01.1999]. – К.: Держспоживстандарт України, 1999. – 23 с.

26 Паливо РТ для реактивних двигунів. Технічні умови : ДСТУ 320.00149943.007-97. – [Чинний від 06.15.1997]. – К.: Держспоживстандарт України, 1997. – 19 с.

27 Паливо авіаційне для газотурбінних двигунів ДЖЕТ А-1. Технічні умови: ДСТУ 4796:2007. – [Чинний від 01.10.2007]. – К.:

Управління Держспоживстандарту, 2007. – 14 с.

28 Паливо дизельне підвищеної якості. Технічні умови: ДСТУ 4840:2007. – [Чинний від 01.01.2008]. – К.: Держспоживстандарт України, 2008. – 14 с.

29 Паливо-мастильні матеріали, технічні рідини та системи їх забезпечення / Упорядник В.Я. Чабанний. – Кіровоград: Центрально-Українське видавництво, 2008. – 500 с.

30 Папок К.К. Словарь по топливам, маслам, смазкам, присадкам и спецжидкостям / К.К. Папок, Н.А. Рогозин. – М.: Химия, 1986. – 326 с.

31 Проблеми хіммотології. Матеріали I-ої Міжн. НТ конф. – Київ, Вид-во НАУ, 2006. – 343 с.

32 Проблеми хіммотології. Матеріали II-ої Міжн. НТ конф. – Київ, Вид-во НАУ, 2008. – 410 с.

33 Проблеми хіммотології. Матеріали III-ої Міжн. НТ конф. – Київ, НАУ, вересень 2010 р., Вид-во «Астропринт», Одеса, 2010. – 324 с.

34 Проблеми хіммотології. Матеріали IV-ої Міжн. НТ конф. – Київ, НАУ, вересень 2012 р. Вид-во «Астропринт», Одеса, 2012. – 416 с.

35 Проблеми хіммотології. Монографія – матеріали V-ої Міжн. НТ конф.(жовтень 2014 р.). – Київ, Вид-во НАУ, 2014 р. – 370 с.

36 Сафонов А.С. Автомобильные топлива: химмотология. Эксплуатационные свойства. Ассортимент / А.С. Сафонов, А.И. Чулков, И.В. Чечкенов. – СПб: НПИКЦ, 2002. – 264 с.

37 Сафонов А.С. Качество автомобильных топлив / А.С. Сафонов, А.И. Ушаков, А.В. Орешенков. – СПб: НПИКЦ, 2006. – 400 с.

38 Семенов В.Г. Оптимизация состава бинарного альтернативного дизельного топлива / В.Г. Семенов // Химия и технология топлив и масел. – 2003. – № 4. – С. 29-32.

39 Скитченко В.А. Влияние присадок в дизельном топливе на экономические и экологические показатели вихрекамерного дизеля /

В.А. Скитченко, И.П. Васильев // Вісн. Східноукр. нац. ун-ту. – 2005. – № 10 (92). – С. 184-189.

40 Снежкин Ю.Ф. Пути развития производства композиционных топлив (Обзор) / Ю.Ф. Снежкин, Н.В. Дмитренко, В.А. Михайлик, А.Ф. Немчин // Экологические и ресурсосбережение. – 2007. – № 1. – С. 3-10.

41 Технология переработки жиров / Под ред. Н. С. Арутюняна. – М.: Химия, 1985. – 412 с.

42 Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение : справ. издание / К.М. Бадыштова, Я.А. Берштадт, Ш. К. Богданов [и др.]; под ред. В. М. Школьников. – М.: Химия, 1989. – 432 с.

43 Тсей М.Дж. Новые технологии для замены МТБЭ в бензине / М.Дж. Тсей, Р. Кимодзий // Нефтегазовые технологии. – 2002. – №3. – С. 112-115.

44 Тютюнников Б.Н. Химия жиров: учебник для ВУЗов / Б.Н. Тютюнников, З.И. Бухштаб, Ф.Ф. Гладкий [и др.]. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Колос, 1992. – 448 с.

45 Хімотологія: Навч.-метод. посіб. / С.В. Бойченко, Л.М. Черняк, Н.М. Кучма, В.В. Єфименко. – К.: НАУ, 2006. – 157 с.

46 Хімотологія та інженерне забезпечення використання газу і паливно-мастильних матеріалів: Навч. посіб. / С.В. Бойченко, Л.М. Черняк, І.А. Любінін [та ін.]. – К. : НАУ, 2014. – 276 с.

47 ASTM D5293 (2008). Standard Test Method for Apparent Viscosity of Oils and Base Stocks Between – 5 and – 35 degree C Using Cold-Cranking Simulator.

48 Dunn R.O. Low-temperature properties of triglyceride-based diesel fuels: Transesterified methyl esters and petroleum middle distillate/ester blends / R.O. Dunn, M.O. Bagby // J. Am. Oil Chem. Soc. – 1995. Vol. 72, № 8. P. 895-904.

49 Erhan S.Z. Bio-Based Industrial Fluids and Lubricants / S.Z. Erhan, J.M. Perez. – Eds. AOCS Press, IL, 2002. – 385 p.

50 Fast-Recovery Viscometer: US Patent no. 6584831, Int. Cl. G01N 11/10. Publ. 21.12.2001. – <http://uspto.gov> / R. E/ Kasameyer and W. Warren.

51 Ibrahimoglu B. Benzine-hydrogen mixture as fuel for internal combustion engines / B. Ibrahimoglu, A.O. Mekhrabov, I.M. Akhmedov et al. // Intern. Conf. on Hydrogen Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials. Sudak, Sept. 14-20. 2003. – Kiev: INSE, 2003. – P. 982-985.

52 In-Line Viscometer: US Patent no. 5959196, Int. Cl. G01N 11/12. Publ. 28.09.1999. – <http://uspto.gov> / R. Norcross.

53 Komolov S.A. Total current spectroscopy of surfaces / S.A. Komolov // Gordon and Breach Publishers, 1992. – 317 p.

54 Lavate S.S. Tribology Data Handbook / S.S. Lavate, K. Lal, and C. Huang.; – CRC Press, Boca Raton, FL, 1997. – 316 p.

55 Lustav Adolf. Rapsöl oder Synthetische Ester. Trend ru umweltschonenden Hydraulikölenl Horscheid // Ind.-Ans. – 1991. – Bd.113(9). – S. 70.

56 Modern Tribology Handbook / ed. by B. Bhushan. Boca-Raton: CRC Press, 2001. – Vol. 1-2. – 1760 p.

57 Patent WO 2000005327 U.S.A. A process for producing biodiesel lubricants, and fuel and lubricant additives in a critical fluid medium / Ginosar D.M. and Fox R.V.– 2000.

58 Patent DE 19949342 German. Process for catalytic cracking of resinous and mucilaginous substances in vegetable oils and fats used as biodiesel in power plants / W-D. Linden, C. Koch, M. Rudloff. – 2001.

59 Tomaru M. Effects of oxygen on the load – carrying action of some additives / M. Tomaru, S. Hironeka, T. Sakurar. – Wear, 41, 117 (1977).

60 Гуреев А.А., Камфер Г.М. Испаряемость топлив для поршневых двигателей. – М.: 1982.

61 Теоретические основы химмотологии / Под ред. А.А. Браткова. – М.: 1985.

62 Методы анализа поверхностей.- Пер. с англ.- М.: 1979.

- 63 Черепин З.Т., Васильев М.А. – Методы и приборы для анализа поверхностных материалов.- Справочник.- К.: 1982.
- 64 . Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ.- Пер. с англ.- М.: 1984.
- 65 Kirk- Othmer encyclopedia.-3 ed., N.-Y, V. 1-15.- 1978-1983.
- 66 Ullmanns Encyklopadie.-4Aufl.- Bd's 1-10.-Weinheim.-1970-1975.
- 67 Химическая энциклопедия. – М.: «Советская энциклопедия».- Т. 1-5. - 1990-1995.
- 68 Энциклопедия полимеров.- М.: « Советская энциклопедия» .- Т. 1-3. - 1972-73.
- 69 Пурдела Д., Вылчану Р. Химия органических соединений фосфора.- М.: 1972. - Изд-во « Химия ».-752 с.
- 70 Нифантьев Э.Е. Химия фосфорорганических соединений.- М.: Изд-во Моск. Ун-та, 1971.- 352 с.
- 71 Теддер Дж., Нехватал А., Джубб А. Промышленная органическая химия. Пер. с англ.- М.- Изд-во « Мир », 1977.- 700 с.
- 72 Вейганд – Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии.- Пер. с тр. нем. Изд-ния.- М.: Изд-во «Химия» 1968. - 944 с.
- 73 Физер Л., Физер М. Реагенты для органического синтеза.- Пер. с англ.- М.: Изд-во « Мир». – Т.1- V11, 1970-1972.
- 74 Химия и применение фосфорорганических соединений.- Труды четвертой конференции.- М.: Изд-во «Наука» ,1972.- 416 с.
- 75 Гаркунов Д.Н., Триботехника.- 2-е изд. Учебн. для ВУЗ'ов.- М.: Изд-во « Машиностроение», 1989.- 327 с.
- 76 Руководство по неорганическому синтезу. - Под ред. Г. Брауэра.- Пер.с нем.- М.: Изд-во «Мир», В шести томах (Т. 1-6), 1985.
- 77 Кедринский В.В. Англо-русский словарь по химии и переработки нефти. – Около 60.000 терминов. – Изд. 2-е, перероб. и доп. – Москва: «Русский язык», 1975. – 768 с.

Частина II
Мастильні матеріали

Розділ 1

ОЛИВИ НАФТОВОГО ПОХОДЖЕННЯ

1.1. Сучасні процеси переробки нафти

1. Оливи нафтового походження або мінеральні оливи (мін-оливи) – суміш високомолекулярних вуглеводнів різних класів, які призначені для змащування контактних поверхонь вузлів тертя машин, механізмів, приладів, устаткування; електроізоляційних цілей; в якості робочих рідин у гідросистемах, а також обробки металів тощо.

Про хімічний склад мін-олив судять за вмістом окремих груп вуглеводнів: парафінових, нафтоєнових, ароматичних, а також асфальто-смолистих речовин, які виділяють хроматографічним способом. Приблизний груповий хімічний склад одного із типових зразків нафтоєвої мін-оливи (% об.) такий:

- моноциклічні, біциклічні та поліциклічні нафтенени (44-45%);
- моноциклічні, біциклічні та трициклічні аєени з нафтоєновими кільцями (32-35%);
- парафінові та ізо-парафінові вуглеводні (24-20%).

Чим вищими є густина і в'язкість олив, тим, як правило, складнішим є їх хімічний склад, оскільки, із збільшенням молекулярних мас (М) вуглеводнів (ВВ), різко зростає кількість їх ізомерів. Загалом, вміст окремих груп ВВ у складі мін-олив визначається природою нафтоєвої сировини та глибиною і способом їх очищення.

2. Сучасні методи переробки нафти і, зокрема, деструктивна переробка та гідрування дозволяють одержувати мін-оливи практично з будь-якої нафти. Проте, відомо, що для виробництва високоякісних олив, які відповідають все зростаючим вимогам до жорстких експлуатаційних умов роботи вузлів тертя, а також до їх економічності та екобезпеки з точки зору оптимальності критерію «якість-екобезпека-вартість», використовують спеціально відібрані, так звані «масляні» нафти з високим вмістом оливних дистилатів і залишків з мінімальним вмістом смол, парафінів, сірки та інших небажаних компонентів.

3. Загальна схема виробництва базових мінеральних олив показана на рис. 1.1 та 1.2 та включає такі поетапні процеси:

1) атмосферна перегонка попередньо підготовленої нафти (рис. 1.1), за якої відділяються легкокиплячі фракції (так звані світлі нафтопродукти) та атмосферний залишок або мазут, що слугує сировиною для процесів виробництва олив;

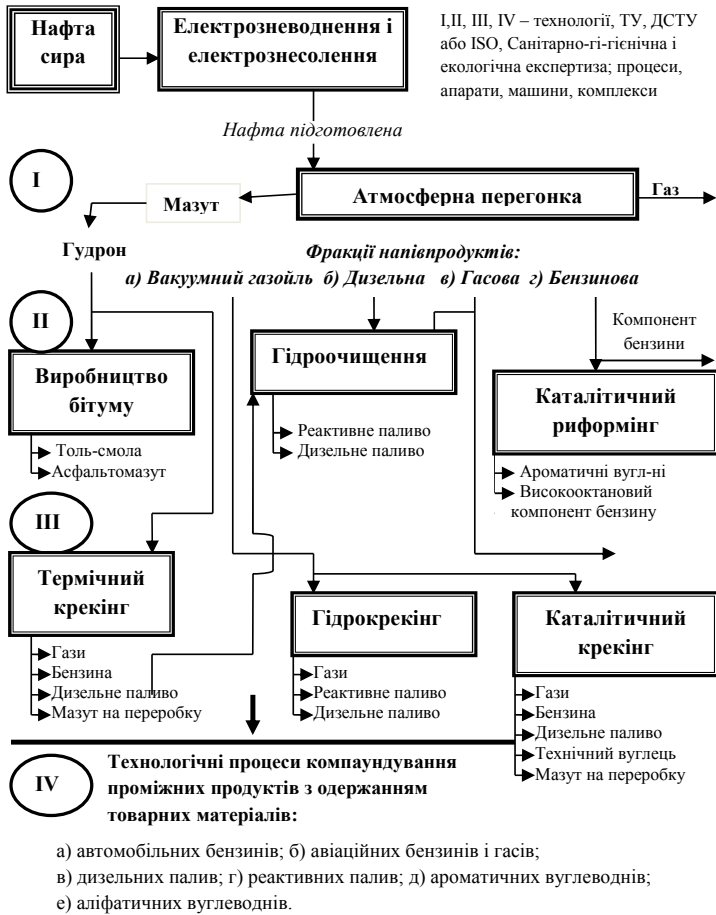


Рис. 1.1. Структурно-логічна схема технологічних процесів перероблення нафти на товарні продукти і мазут.

2) вакуумна перегонка мазуту (рис. 1. 2), яка здійснюється за значно нижчих температур у вакуумі, що дозволяє переганяти (розділяти) в'язкі продукти; при цьому одержують фракції олив – так звані вакуумні дистилати з різною в'язкістю та вакуумний залишок – гудрон;

3) очищення фракцій вакуумної перегонки методом екстракції як способу виокремлювання з них небажаних (шкідливих для олив) сполук за допомогою селективних розчинників;

4) депарафінізація фракцій, за якої виокремлюють парафін (групу парафінових вуглеводнів);

5) низка інших технологічних процесів, які мають за мету досягнення високої якості базових олив, зокрема: гідрування, каталітичний гідрокрекінг, очищення – відбілюванню глиною, кристалічним алюмосилікатом або цеолітом (тобто певними абсорбентами).



Рис. 1.2. Схема процесів і технологій перероблення мазуту на базові мінеральні оливи та товарні мастильні композиції.

Кожна з трьох дистилятних олив вакуумної перегонки характеризується певним інтервалом температур кипіння ($t_{\text{кип}}$): легка олива – $t_{\text{кип}}$ в межах 300-350 °С; середня олива – 350-420 °С; важка олива – 420-500 °С. За фракційним складом базові оливи поділяються на дистилятні, компаундовані і залишкові. Дистилятними є окремі фракції олив або їх суміші. Компаундовані оливи одержують змішуванням оптимізованої кількості дистилятів та залишкових олив.

Залишкові оливи мають добрі функціональні характеристики та змащувальні властивості. Їх термоокисна стійкість дещо вища, ніж у дистилятних олив. З легких дистилятів одержують легкі індустріальні та трансформаторні оливи, із середніх та важких дистилятів – індустріальні та моторні, з компаундованих та залишкових – моторні, трансмісійні, важкі індустріальні, циліндрові та інші оливи.

Базові оливи класифікують за стандартом, розробленим Американським інститутом нафти (API 1509), на п'ять груп (I ...V), як це представлено у табл. 1.1.

Таблиця 1.1. Класифікація базових олив за стандартом API 1509

| Група | Вміст сірки, % мас. | Вміст насичених вуглеводнів, % мас. | Індекс в'язкості (ІВ) |
|-------|--|-------------------------------------|-----------------------|
| I | > 0,03 | < 90 | 80-119 |
| II | ≤ 0,03 | ≥ 90 | 80-119 |
| III | ≤ 0,03 | ≥ 90 | ≥ 120 |
| IV | Поліальфаолефіни (ПАО, РАО) | | |
| V | Всі інші оливи, що не віднесені до груп I- IV (нафтові базові оливи та не РАО синтетичні оливи). | | |

Базові оливи селективного очищення зазвичай відносять до базових олив I-ої групи: вони містять менше 90 % алканів, але > 10 % аренів. Оливи II-ої групи виготовляють за прогресивною технологією гідроочищення і вони майже безбарвні. Оливи III-ої групи – це базові оливи з досить високим значенням індексу в'язкості (ІВ > 120). Сучасні базові оливи цієї групи мають властивості, що дозволяють їх використовувати за жорстких умов роботи вузлів тертя. Тобто, у багатьох випадках вони виявляють експлуатаційні характеристики відповідні або вищі за показники роботи традиційних синтетичних олив, зокрема: температура втрати текучості, випаровуваність за Noack; стійкість до окиснення.

Як видно з рис. 1.2 найважливішими процесами і відповідно технологіями перероблення мазуту є: I – вакуумна перегонка з одержанням дистилатів та деасфальтизація гудрона; II – селективне очищення дистилатів з одержанням рафінованих олив; III – депарафінізація та знемаслювання олив з одержанням депарафінізованих олив та парафіново-церезинового сирцю; IV – гідроочищення: а) як депарафінізованих олив; б) так і парафін-церезину, з одержанням відповідно базових мін-олив та товарних парафіну і церезину; V – процеси і технології компаундування з одержанням товарних мастильних матеріалів.

4. За призначенням мін-олив розрізняють два їх класи: змащувальні і незмащувальні. Кожен із цих класів включає ряд груп і підгруп олив, призначених для використання в різних типах техніки. До змащувальних мастильних матеріалів відносять: а) моторні – для двигунів внутрішнього згорання: автотракторні (автоли), авіаційні; дизельні; б) для промислового обладнання і приладів – індустріальні, приладні; в) для високонавантажених

механізмів – трансмісійні, вісьові; г) для поршневих парових машин – циліндрові; д) для парових і водяних турбін – турбінні; е) для повітряних компресорів і холодильних машин – компресорні.

5. До незмащувальних відносять такі мастильні матеріали:
а) електроізоляційні – трансформаторні, конденсаторні, кабельні; б) для гідравлічних і гальмівних систем; в) для технологічних цілей – абсорбенти, для загартування металів, зм'ягчуючі агенти тощо; г) для фармацевції і парфумерії (білі оливи).

Процеси атмосферної і вакуумної перегонки (тобто процесів розділення) мазуту технологічно реалізуються в межах одного промислового комплексу – на так званій атмосферно-вакуумній установі (рис. 1.3).

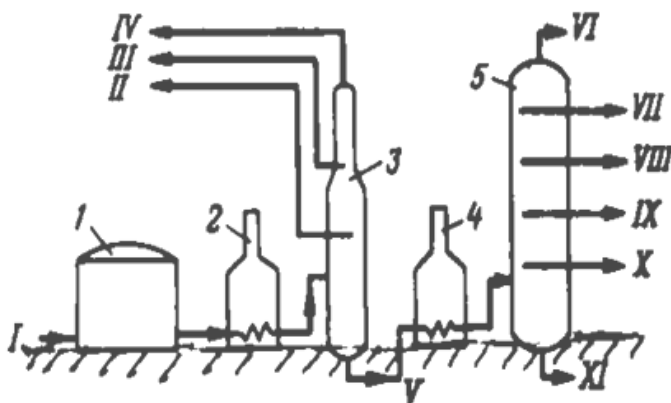


Рис. 1.3. Схема атмосферно-вакуумної установи перероблення мазуту на оливні дистиляти: 1 – резервуар для мазуту; 2, 4 – печі; 3 – атмосферна колона; 5 – вакуумна колона; I – первинний мазут; II – газойль; III – широка бензинова фракція; IV – бензина; V – вторинний мазут; VI – вакуумний газойль; VII – легка веретенна олива; IX – моторна олива; X – важка моторна олива; XI – бітум.

Важливою метою вакуумної перегонки вторинного мазуту V (рис. 1.3) є регулювання температури спалаху і в'язкості, які є визначальними характеристиками оливних фракцій. За умов вакуумної перегонки в'язкість – характеристичний параметр, що є функцією температурних інтервалів кипіння, а отже і середньої молекулярної маси фракцій. Типові функціональні властивості оливних фракцій, одержуваних на атмосферно-вакуумній установці перероблення мазуту (рис. 1.3), представлені в табл. 1.2.

1.2. Процеси очищення нафтових олив

1. Вельми важливим етапом виробництва базових мін-олив є їх очищення, оскільки вакуумні дистиляти забруднені небажаними

компонентами, які роблять практично неможливим безпосереднє їх використання. Лише видалення цих компонентів дозволяє одержувати функціонально якісні оливи навіть із нафт з високим вмістом парафінів чи аренів, а також сполук сірки тощо.

Таблиця 1.2. Типові властивості оливних фракцій і бітуму, одержуваних переробленням мазуту (з нафт нафтової основи) на атмосферно-вакуумній установі (фракції VII... XI)

| Властивості | Мазут | Фракції | | | | |
|--|-------|---------|-------|-------|-------|-------|
| | | VII | VIII | IX | X | XI |
| Густина за 15 °С, г/см ³ | 0,942 | 0,900 | 0,915 | 0,930 | 0,936 | 1,017 |
| В'язкість, мм ² /с: | | | | | | |
| • за 40 °С | 371,0 | 10,1 | 26,6 | 119,0 | 385,0 | - |
| • за 100 °С | 21,8 | 2,48 | 4,25 | 9,73 | 19,5 | 3100 |
| Індекс в'язкості | 65 | 52 | 28 | 36 | 37 | - |
| Температура спалаху, (t _{спал.}), °С | 203 | 160 | 181 | 221 | 258 | 338 |
| Температура розм'якшення (t _{рз.}), (кільце і шар), °С | - | - | - | - | - | 45 |

Для очищення первинних олив використовують три різні процеси:

- очищення реакційноздатних компонентів сірчаною кислотою (кислотне очищення) з видаленням залишку цього очищення;
- селективне очищення – екстрагування селективними розчинниками;
- каталітичне гідрогенування (гідроген-очищення).

Саме цей комплекс очищення призводить до покращення стійкості до окиснення і в'язкісно-температурних характеристик товарних олив. Крім того, ці процеси дозволяють видаляти із первинних олив сульфідні гетероциклічні сполуки (зокрема похідні тіофену), які є «природними» прискорювачами окиснення. Очищення покращує приємність олив до синтетичних інгібіторів окиснення пропорційно глибині очищення.

2. Кислотне очищення реалізується за двома типами процесів: концентрованою сірчаною кислотою (H₂SO_{4,конц.}) та димлячою сірчаною кислотою – так званим олеумом (H₂SO₄ + SO₃). Очищення за допомогою H₂SO_{4,конц.} полягає у перетворенні нестабільних компонентів (особливо олефінів) у сульфонати або каталітично в продукти полімеризації, які не-

розчиняються в оливі і, внаслідок чого, можуть бути виділеними. Чорні смолисті продукти полімеризації випадають в осад разом з надлишковою H_2SO_4 . Таке очищення не дозволяє досягнути високого ступеня видалення домішок.

Очищення олив за допомогою олеума використовують для одержання олив, стійких до окиснення або олив з низьким вмістом аренів. Вільний SO_3 -газ перетворює олефіни низької реакційної здатності і арени в естери сульфатної кислоти і сульфо кислоти. А під впливом H_2SO_4 , конц. мають місце ще й реакції полімеризації. Продукти реакції відділяються в основному від олив разом з непрореагованою кислотою у вигляді чорного, високов'язкого кислого гудрону. Сульфурвмісні продукти (нафтасульфо кислоти) нейтралізують водним розчином $NaOH$, а потім оливи екстрагують спиртами. Після спиртового екстрагування оливи обезбарвлюють відбілювальною глиною. Використання значної кількості олеуму (до 100 % мас. у розрахунку на оливу) дозволяє практично повністю видалити олефіни і арени. В результаті такого очищення одержують білі безбарвні оливи, які можна використовувати навіть у медицині.

Кислотне очищення має суттєвий недолік у порівнянні з іншими способами, а саме: відносно низька його селективність і утворення значної кількості екологічно небезпечних відходів. Тому ці процеси заміняють більш сучасними і екологічно безпечними способами очищення, зокрема селективною екстракцією підібраними розчинниками.

3. Селективне очищення технічних олив використовують для видалення з них аренів та інших шкідливих компонентів шляхом екстрагування рідини рідиною. В якості екстрагентів використовують діоксид сульфура (SO_2) та органічні розчинники, зокрема фурфурол, *n*-метил-піролідон, рідше фенол.

Поряд з очищеною оливою з низьким вмістом аренів, яку називають рафінадом селективного очищення (нейтральною оливою), в процесі селективного очищення (після випарувального виділення розчинника) отримують так званий екстракт з високим вмістом поглинутих аренів. Такий екстракт знаходить своє використання в якості технологічної оливи, наприклад, у виробництві каучуку, спецфарб тощо, а також в якості сировини каталітичного крекінга та компонента котельного палива.

На глибину очищення олив впливають температура, співвідношення сировина/розчинник та інші параметри, які оптимізують з метою досягнення високого виходу рафінату (аж до 95 % об.) з гранично допустимим вмістом аренів. Індекс в'язкості олив селективного очищення досягає 90-100 од., залишковий вміст аренів за стандартом DIN 51378 складає 5-10 %. Ступінь очищення не спричиняє майже ніякого негативного впливу на в'язко-температурні характеристики, стійкість олив до окиснення та температуру їх

спалаху. Крім того, таке очищення знижує густину і в'язкість рафінатів у порівнянні з дистилатами, а значення ІВ підвищується в міру збільшення кількості виділеного екстракту. Отже, густина і в'язкість екстрактів стають вищими, ніж у дистилатів (густина за 15 °С часто буває вище 1 г/см³). Температура застигання ($t_{\text{заст.}}$) рафінатів вище температури застигання сировини, причому це підвищення ($\Delta t_{\text{заст.}}$) також залежить від кількості виділеного екстракту. Вміст сірки (в сполуках) знижується на 50 %, причому залежно від походження дистилату і умов процесу. Коксуємість (за Конрадсоном), колір і його стабільність у рафінатів як правило значно покращуються.

4. Вибір розчинника для екстракції залежить головним чином від його селективності. Тобто розчинник необхідно вибирати за правилом: гарний розчинник для небажаних компонентів і поганий розчинник для «оливних» насичених вуглеводнів. Загалом розчинник повинен задовольняти низці критеріїв, зокрема:

- мати високу густину для досягнення швидкого розділення фаз рафінату і екстракту і не виявляти схильності до емульгування;
- мати низький тиск насичених парів і задовільну хімічну інертність, що виключить потребу у високих тиску і температури процесу;
- повинен виявляти схильність до легкого регенерування за допомогою однократної рівновагової перегонки;
- повинен бути нетоксичним і нешкідливим для довкілля;
- не повинен чинити кородуючої дії на метали апаратури;
- бути доступним за вартістю і придатністю для очищення різних видів сировини.

Першим селективним розчинником, який найшов промислове використання був діоксид сульфуру (SO₂). Проте, установки такого селективного очищення втратили своє значення з причин низької селективності SO₂ та корозійної агресивності утворюваних сульфідних (сірчистих) кислот під час контакту з вологим середовищем.

5. Очищення технічних олив фурфуролом (в якості екстрагента) характеризується селективністю вищою у порівнянні із селективністю SO₂. Причому селективність фурфурола знижується в міру підвищення температури повільніше, ніж у інших екстрагентів. Фізико-хімічні властивості фурфурола або фуран-2-альдегіда (похідного п'ятичленного оксигенового цикла – фурану C₄H₄O), формула якого C₄H₃O-(CHO); M_r = 96,09, $t_{\text{кр.}}$ = -36,5 °С, $t_{\text{кип.}}$ = 162 °С; густина за 20 °С d_4^{20} = 1,1594 г/см³; леткий з водяною парою; тепло пароутворення $\Delta H_{\text{пар.}}$ = 43,24 кДж/моль; дипольний момент μ = 3,61D; ϵ = 41,9

(20 °C); азеотроп з водою вмістом 35 % мас. з $t_{\text{кип.}} = 97,85$ °C. Цей розчинник найбільш придатний для очищення парафінистих олив з високими $t_{\text{кип.}}$, для яких необхідні високі температури екстрагування. Крім того, його селективність спрямована на видалення тих компонентів дистилятних олив, які:

- особливо чутливі до окиснення і схильні до шкідливих процесів шламо- і нагаро-утворення в перебігу експлуатації олив;
- інтенсивно забарвлюють оливи, зокрема за рахунок смолистих і сірковмісних сполук.

Важливо, що фурфурол навіть у водних розчинах і у вигляді азеотропних з водою сумішей не виявляє корозійної агресивності. Ефективність фурфурольного екстрагування дистилятів можна оцінити з допомогою даних наведених в табл. 1.3.

Таблиця 1. 3. Усереднена характеристика ефективності фурфурольного екстрагування оливних дистилятів

| Матеріал процесу | d^{15} , г/см ³ | ν , мм ² /с | | ІВ | $t_{\text{заст.}}$, °C | Коксуємість, % мас. |
|---------------------------|------------------------------|----------------------------|-----------|----|-------------------------|---------------------|
| | | за 40 °C | за 100 °C | | | |
| Сировина оливний дистилят | 0,929 | 93 | 8,2 | 26 | -30 | 0,17 |
| Оливний рафінат | 0,906 | 77 | 8,1 | 62 | -34 | 0,07 |

d^{15} – густина за 15 °C; ν – кінематична в'язкість; ІВ – індекс в'язкості; $t_{\text{заст.}}$ – температура застигання; коксуємість за Конрадсоном.

6. Найбільш сучасним і ефективним процесом очищення оливних дистилятів і деасфальтизатів є селективне екстрагування таким високо селективним і нетоксичним розчинником, як *n*-метил-2-пірролідон (НМП): $\text{C}_3\text{H}_6\text{C}(\text{O})-\text{N}-\text{CH}_3$, $M_r = 99$, $d_4^{20} = 1,0458$ г/см³; $t_{\text{кип.}} = 72$ °C(2,5 мм рт. ст.), розчинний у воді і в органічних розчинниках, є похідним від α -пірролідона – п'ятичленного гетероцикла $\text{C}_3\text{H}_6\text{C}(\text{O})-\text{NH}$.

Селективність НМП як розчинника можна підвищити додаванням до нього води, що дозволяє перетворювати навіть низькоякісні дистиляти у високоякісні базові мін-оливи, причому за умов достатньо низького відношення розчинник/дистилят. Устава екстракції за допомогою НМП складається із трьох головних технологічних вузлів, а саме: власне екстракційної колони, колони для видалення розчинника методом розшаровування із фаз як рафіната, так і екстракту, а також фаз секції осушування НМП. Про ефективність

екстракційного очищення технічних мін-олив за допомогою НМП-розчинника можна судити за даними табл. 1.4.

7. *Ще одним сучасним, високоефективним процесом очищення технічних мін-олив (дистилятів) є, так званий, «дуосол-процес», який базується на використанні двох розчинників, які не змішуються між собою, а саме:*

- пропан, який утворює фазу рафінату;
- суміш фенолу та крезолів (так зване «селекто»), яка екстрагує небажані ариени і нафтени, асфальтени і смоли, а також інтенсивно забарвлені сполуки.

Таблиця 1. 4. Усереднена характеристика ефективності селективного екстрагування мін-олив *n*-метил-пірроліденом (НМП)

| Матеріал процесу | d^{15} , г/см ³ | ν , мм ² /с | | ІВ | Вміст сірки, % мас. | Колір за ASTM | η , % |
|------------------------------|---------------------------------|----------------------------|-----------|----|------------------------|---------------|------------|
| | | за 40 °С | за 100 °С | | | | |
| Сировина – нафтовий дистилят | 0,924 | 156,0 | 10,6 | 9 | 0,23 | 8,0 | - |
| Оливний рафінат | 0,892 | 89,5 | 8,7 | 57 | 0,08 | 4,5 | 57 |

d^{15} – густина за 15 °С; ν – кінематична в'язкість; ІВ – індекс в'язкості; η – вихід рафінату.

Завдяки селективній здатності пропану осаджувати асфальтени і смоли процес поєднує в собі селективне очищення і деасфальтизацію пропаном, причому відмінної селективності. Обидва розчинники використовуються за принципом протитоку на семи послідовно розміщених ступенях екстракції. На кожній ступені більш легка фаза пропану виводиться із екстрактора через верх колони, а більш важка – «селекто» (екстракт) відбирається з нижньої частини колони.

На наступному етапі рафінат очищують свіжим «селекто» таким чином, щоб в кінці екстрагування повністю весь рафінат із фази «екстракт-селекто» був видалений свіжим пропаном. Регенерування обох розчинників здійснюють у випарних апаратах. Процес «дуосол» використовують для виробництва базових мін-олив з високими значеннями ІВ, світлого кольору і низької коксуємості із дистилятів або залишків перегонки майже будь-якого походження. Ефективність процесу «дуосол» з метою селективного очищення як дистилята, так і залишка перегонки, можна оцінити на основі аналізу даних табл. 1.5.

Процес «дуасол» з одночасним екстрагуванням і деасфальтизацією використовують головним чином для одержання високоякісних деасфальтизатів із вакуумних залишків. Нетоксичність, висока селективність і універсальність щодо очищення як парафіністих, так і нафтенистих мін-олив роблять НМП перспективним альтернативним розчинником.

Таблиця 1. 5. Усереднена характеристика ефективності процесу «дуасол» селективного очищення як дистильованої оливи, так і залишку перегонки

| Показник | Оливний дистилат | | | Залишок перегонки | | |
|---|------------------|----------|----------|-------------------|----------|----------|
| | сировина | рафінат* | екстракт | сировина | рафінат* | екстракт |
| Густина за 15°C, г/см ³ | 0,897 | 0,876 | 0,999 | 0,964 | 0,895 | 1,025 |
| В'язкість, мм ² /с за: | | | | | | |
| • 40 °C | 49,0 | 45,5 | - | - | 438 | - |
| • 100 °C | 6,4 | 6,6 | - | 31,2 | 29,4 | - |
| Індекс в'язкості | 6,4 | 6,6 | - | 158 | 95 | - |
| Константа в'язкість-тиск | 0,839 | 0,811 | - | 0,876 | 0,809 | - |
| Вихід, % об. | - | 73,0 | 27,0 | - | 43,6 | 56,4 |
| *Депарафінізований до $t_{заст.} = -18\text{ }^{\circ}\text{C}$. | | | | | | |

8. Особливе місце серед сучасних процесів очищення мін-олив займає процес каталітичного гідрогенування (гідроген-очищення), який має за мету:

- видалення або хімічні перетворення небажаних (шкідливих) домішок у нафтових дистилатах (наприклад, сполук сульфуру і нітрогену, олефінів);
- гідрогенування аренів (залежно від режиму реакції).

Розрізняють три види гідроген-очищення у виробництві базових мін-олив:

а) *гідроген-доочищення* – легке гідроген-очищення, яке використовують як останній етап після селективного очищення з метою видалення залишків небажаних сполук;

б) *«гідро-файнінг» процес* – гідроген-очищення з метою покращення кольору, запаху, стабільності та деемульгувальних властивостей мін-олив;

в) *гідрогенування оливи за високого тиску* з метою забезпечення перебігу трьох процесів: 1) повного видалення гетеро-сполук; 2) майже повного гідрогенування конденсованих аренів; 3) гідроген-ізомеризації *n*-парафінів в *ізо*-парафіни. Шляхом змінення параметрів процесу – тиску, температури і

об'ємної швидкості – на одній типовій установці можна вести будь-який із цих трьох процесів.

Всі процеси гідроген-очищення базуються на одному і тому ж принципі: сировину нагрівають до 150-450 °С і потім разом з воднем чи водневмісним газом подають у реактор із стаціонарним шаром каталізатора на основі оксидів металів, який, після падіння активності, регенерують.

У процесах з високим тиском підтримують тиск у межах 1,4...10,0 МПа (інколи й до 17 МПа). Продуктовий потік під час виходу з реактора охолоджують з наступним відділенням водневмісного газу, який можна повертати в систему.

9. «Галфінішинг» – процес використовують з метою одержання мін-олив із парафіністих олив та деасфальтизатів селективного очищення, а також із сирих парафінових і нафтових дистилатів. Сировину разом із свіжим і циркулюючим воднем подають у реактор, в якому в результаті часткового гідрогенування досягається покращення кольору, нейтральності, обезсульфурювальності та певне пониження коксуємості і вмісту сполук нітрогену. Після миттєвого виділення воднево-вмісного рециркулюючого газу із реакційного потоку, який виходить із сепаратора високого тиску, рідку фазу подають у випарювальний барабан низького тиску, де із неї видаляють газуваті вуглеводні і домішки. Після нагрівання у вакуумній відпарній колоні, виділяють легкі дистилати відповідно до вимог за показником температури спалаху ($t_{сп.}$). Цей процес дозволяє одержувати більш високі виходи базових мін-олив у порівнянні з іншими процесами доочищення. Ефективність даного процесу можна оцінити, аналізуючи дані, наведені в табл. 1. 6.

10. Відома технологія аналогічного процесу одноступінчатого гідроген-очищення сировинних парафіністих чи депарафінізованих олив воднем, яка розроблена французьким інститутом нафти (IFP) з метою виробництва якісних моторних та низки спеціальних олив.

11. Ще одним класичним способом очищення технічних мін-олив (дистилатів, деасфальтизатів) є адсорбційне очищення у вигляді двох процесів: а) перколяційного; б) контактного. В перколяційному процесі оливу пропускають через крупнозернистий адсорбент за принципом «зверху-до низу». В контактному ж процесі олива контактує (змішується) з розмолотими частинками адсорбенту шляхом інтенсивного перемішування, після чого відпрацьований адсорбент фільтруванням відділяють від обезбарвленої оливи. За умов гарячого контактного процесу за температур 100... 300 °С, який є істинним очищенням, досягають підвищеної стійкості мін-олив до окиснення і хорошої прозорості-безбарвності.

12. Хоча адсорбційне очищення все більше витісняється гідроген-очищенням, яке знижує втрати, якісніше очищує і покращує екобезпеку довілля (за рахунок відсутності відпрацьованих адсорбентів), все ж очищення відбілювальною глиною ще зберігає своє значення в якості останнього ступеня в процесах виробництва спец-олив високого рівня чистоти. В якості адсорбентів використовують: деревне вугілля, боксити, силікагель, відбілювальні глини, тощо.

Таблиця 1. 6. Характеристика ефективності процесу гідроген-очищення дистиляту і деасфальтизата (процес «Галфінішинг»)

| Показник | Гідроген-очищення дистиляту нафтового неочищеного | Гідроген-доочищення | |
|---|---|--|---------------------------------|
| | | дистиляту парафінового селективного очищення | Деасфальтизату депарафінованого |
| Густина за 15°C, г/см ³ | 0,925/0,918* | 0,888/0,873 | 0,899/0,898 |
| В'язкість, мм ² /с | | | |
| • за 40 °C | 85,9/82,1 | 104,0/85,7 | 502,0/461,0 |
| • за 100 °C | 7,8/7,7 | 12,1/10,7 | 32,7/31,2 |
| Індекс в'язкості | 25/30 | 107/109 | 97/98 |
| Температура, °C | | | |
| • застигання ($t_{заст.}$) | -26/-26 | +35/+35 | -18/-18 |
| • спалаху ($t_{спал.}$) | 193/199 | - / \approx 235 | 290/285 |
| Вміст сірки, % | 0,07/0,05 | 1,41/0,19 | 0,17/0,07 |
| Йодне число, мг J ₂ /г | 13,2/10,2 | 12,7/6,4 | 10,9/8,2 |
| Коксуємість за Конрадсоном, % | 0,09/0,07 | 0,26/0,11 | 0,46/0,31 |
| Колір ASTM 1500 | 5,0/2,0 | 4,5/2,0 розб. | 3,5/3,5 розб. |
| *Чисельник – сировина (дистилят, деасфальтизат); знаменник – продукт (гідрогенізат) | | | |

Контактне очищення відбілювальною глиною з додаванням Са(ОН)₂ або без нього виконують в спец-реакторі з перемішуючим пристроєм за оптимальної температури 80-90 °C. Для очищення високов'язких олив (особливо деасфальтизатів) реалізують гарячий контактний процес, в якому суміш глини і оливи нагрівають в трубчатих печах до заданої температури (150-300 °). У випадку неперервного процесу відпрацьовану глину відділяють на спеціальних перколяційних фільтрах.

1.3. Отримання нафтових олив деасфальтизацією

Як видно із схеми процесів і технологій перероблення мазуту (рис. 1. 2) із високов'язкісного вакуумного залишку – гудрону (після вакуумної перегонки) можна виділити додатково певну кількість сировинних (технічних) мін-олив. Шляхом реалізації процесу і технології деасфальтизації одержують так званий деасфальтизат. Вакуумний залишок – гудрон містить різні кількості (залежно від походження нафти) найбільш високомолекулярних компонентів – так званих асфальтенів із вмістом у нафтах від 1 % до 20 %, з середнім значенням $M = 1000 \dots 5000$, чорного чи бурого кольору, густиною приблизно $1,1 \text{ г/см}^3$, які розчиняються в аренах, CCl_4 , CHCl_3 , не розчиняються в алканах, спиртах, ацетоні.

Отже, гудрон в процесі деасфальтизації розділяють на технічні мін-оливи – так званий деасфальтизат і асфальтени, які переробляють на бітуми. Деасфальтизацію роблять за допомогою селективних алканових розчинників (від пропану до гептану). При цьому мін-оливи переходять у розчинник, а асфальтени коагулюють і випадають із розчину в осад. Деасфальтизація гудрону селективними розчинниками (рідкими алканами) на уставах із екстракційною колоною з обертальним дисковим контактором дозволяє одержувати деасфальтизати в'язкістю вище $45 \text{ мм}^2/\text{с}$ за $100 \text{ }^\circ\text{C}$ і бітуми з температурою розм'якшення вище $90 \text{ }^\circ\text{C}$. При цьому значна частина поліциклічних аренів залишається в асфальтенах, що забезпечує високий індекс в'язкості деасфальтизатів.

1.4. Отримання нафтових олив депарафінізацією

1. Ще одним важливим процесом виробництва якісних базових мін-олив є депарафінізація дистилатів чи рафінатів, які містять високоплавкі парафіни, що обумовлюють високі температури застигання олив і, отже, роблять не придатними їх використання в якості компонентів мастильних композицій. Для зниження вмісту парафінів в оливах вже давно впроваджені у виробництво спеціальні технології, які дозволяють шляхами звичайної, каталітичної чи екстрактивної кристалізації покращити низькотемпературні характеристики олив.

2. Процеси каталітичної депарафінізації, які розроблені в останні роки, мають за мету перетворення лінійних парафінів в низькокиплячі сполуки за допомогою гідрокрекінгу на селективних каталізаторах. Парафіни крекують у реакторі із стаціонарним шаром каталізатору у присутності водню. Для відведення тепла реакції в сепаратор нагнітають охолоджувальний газ. Охолоджений продукт реакції виводиться із сепаратора високого тиску і поступає в сепаратор низького тиску для видалення газу. Низькокиплячі

компоненти потім відділяються в стабілізаційній колоні, а рециркулюючий газ очищують від шкідливих домішок.

Цей процес знижує температуру застигання ($t_{\text{заст.}}$) малов'язких олив рядового призначення, а також трансформаторних та для холодникових машин, для яких суттєвою вимогою є низька $t_{\text{заст.}}$. Парафіни, що випадають із парафінистих олив за температури нижче $t_{\text{заст.}}$, мають дуже погану фільтруємість. Отже, для рекристалізування парафінів з метою покращення їх фільтруємісті запропоновано процес змішування «парафінистих» олив з відповідними селективними розчинниками, що призводить до покращення фільтруємісті кристалізованих парафінів. Кращими розчинниками є кетони, зокрема диметилкетон, метил-етилкетон (МЕК), метил-ізо-бутилкетон (МіБК), а також хлорировані вуглеводні, зокрема дихлор-метан, дихлор-етан, толуол, крім того ще й суміші цих розчинників.

3. Процес депарафінізації кетонами є класичним способом селективної депарафінізації олив шляхом перемішування їх з відповідним кетоном і охолодження суміші в шнекових кристалізаторах – теплообмінниках для осадження кристалів парафіну, які відфільтровують за $t = -15\text{ }^{\circ}\text{C}$, а потім розчинник регенерують. Ефективність каталітичної депарафінізації можна оцінити за даними, наведеними в табл. 1. 7.

Таблиця 1. 7. Характеристика процесу каталітичної депарафінізації дистилатів

| Показник | Легка веретенна олива | | Легка базова олива | |
|------------------------------------|-----------------------|---------------------------------|--------------------|---------------|
| | оливний дистилат | продукт – трансформаторна олива | оливний дистилат | товарна олива |
| Густина за 15°C, г/см ³ | 0,8890 | 0,8886 | 0,9139 | 0,9355 |
| В'язкість, мм ² /с | | | | |
| • за 40 °C | 7,9 | 8,2 | 51,1 | 73,6 |
| • за 100 °C | 2,10 | 2,15 | 5,94 | 7,0 |
| Температура, застигання °C | +2 | -57 | +30 | -29 |
| Вміст сірки, % мас. | 2,2 | 2,5 | 2,7 | 3,0 |
| Вихід, % мас.: | | | | |
| • оливний дистилат | - | 70,0 | - | 80,0 |
| • легкі вуглеводні C ₅ | - | 23,0 | - | 14,9 |

4. Відомим є також сучасний процес депарафінізації «Ділчіл», в якому кристалізація досягається введенням великої кількості охолодженого розчинника за інтенсивного перемішування. Цей процес використовують для

депарафінації рафінатів з різної сировини з метою одержання високоякісних олив з низькими $t_{\text{заст.}}$, причому з виділенням спеціального парафіну із вмістом оливи менше 0,5 %.

Процес «Ділчіл» – модифікація звичайного процесу депарафінації кетонами, в якому використовується оригінальний метод кристалізації парафіну в спеціальному кристалізаторі «Ділчіл» з інтенсивним перемішуванням. Як розчинник використовують суміш двох кетонів МЕК та МіБК або толуолу. Кристали, що утворюються в процесі «Ділчіл», зберігають свою структуру і ефективну фільтруємість за нагрівання до необхідної температури відділення оливи. Регенерування розчинника із розчинів депарафінованої оливи і гача реалізують за двоступінчатою схемою випаровування і відгонки з паром.

5. Процес депарафінації з використанням карбаміду ($\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$ – повного аміду карбонатної $\text{HO}-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ кислоти) базується на здатності карбаміду в контакт з *n*-парафінами утворювати тверді комплексні сполуки специфічної структури, так звані «сполуки включення» або аддукти. На основі цього принципу розроблений процес одержання *n*-парафінів та середніх дистилатів з низькою $t_{\text{заст.}}$, а також трансформаторних олив.

Сировину (парафінисті дистилати), розчинник (метилен-хлорид CH_2Cl_2) і насичений за 70 °С водний розчин карбаміду ретельно перемішують в реакторі. Співвідношення дистилатної оливи, розчинника і розчину карбаміду вибирається (оптимізується) залежно від вмісту парафіну в сировині і необхідної температури застигання. Твердий аддукт карбаміду і *n*-парафіну надходить на фільтр, відділяється від очищеної оливи і промивається на фільтрі розчинником. Товарну базову мін-оливу з необхідною $t_{\text{заст.}}$ одержують після відгонки розчинника.

Гранульований аддукт, одержаний на фільтрі, розкладають на водний розчин карбаміду і *n*-парафін способом оброблення його гарячою (80 °С) водою з нагріванням. Після розділення одержаної суміші на дві фази, розчин карбаміду знову насичують за 70 °С карбамідом у вакуумному концентраторі і подають знову на змішування з сировиною і розчинником. Ефективність процесу карбамідної депарафінації можна оцінити за характеристиками одержаних базових мін-олив (табл. 1. 8).

Технічний парафін (так звані «гачі»), які одержані на різних уставах депарафінації, переробляють каталітичним гідрокрекінгом з метою одержання оливних компонентів з екстремально високим індексом в'язкості (аж до 150). Таким чином, процеси виробництва і очищення мін-олив можна комбінувати і координувати різними способами з метою досягнення найкращих якісних показників базових олив.

Таблиця 1.8. Ефективність процесу карбамідної депарафінізації рафінату і трьох дистилатів

| Показник | Рафінат селективного очищення | Дистилати | | |
|--|-------------------------------------|--------------|--------------|--------------|
| | | легкий | середній | важкий |
| Густина за 15°C, г/см ³ | 0,847/0,864* | 0,890/0,902* | 0,908/0,927* | 0,923/0,944* |
| В'язкість, мм ² /с за 100 °С | 3,3/5,8 | 1,9/1,9 | 3,5/3,6 | 7,5/9,0 |
| Температура застигання, °С | +24/-24 | -12/-60 | +12/-48 | +32/-26 |
| Межі кипіння, °С | 340-430 | 290-330 | 330-400 | 400-450 |
| Вихід, % мас. | -/75 | -/88 | -/85 | -/85 |

*Чисельник – показник для сировини; знаменник – для депарафінізованої оливи.

Розділ 2

ТРИБОХІМІЧНІ АСПЕКТИ ВИКОРИСТАННЯ НОВИХ БІОСИНТЕТИЧНИХ МАСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

1. Використання одержаних із Т-олій біосинтетичних паливно-мастильних (ПМ-) матеріалів тісно пов'язані із експлуатаційними режимами роботи змащуваних ними трибосистем. Впровадження у виробничу практику нових мастильних матеріалів взагалі і особливо нових біосинтетичних оливо, оливо-присадок та мастильних композицій на їх основі повинно базуватись на всебічному аналізі всього комплексу одержаних у перебігу їх дослідження відповідних даних, а саме: функціональних їх властивостей, триботехнічних показників роботи змащених ними трибосистем та трибохімічних механізмів "їх поведінки" на контактуючих поверхнях вузлів тертя є, без сумніву, важливими чинниками управління експлуатаційними властивостями роботи машин і механізмів, зокрема їх ефективністю і надійністю.

2. За трибохімічною активністю мастильні матеріали розміщують алгоритмічним рядом: від мінімальної у випадку мінеральних оливо – до максимальної у випадку синтетичних оливо. Саме така активність провокує в ділянці контактуючих поверхонь певної інтенсивності адсорбційне зниження міцності поверхні твердих тіл або підвищення її здатності до пластичного деформування [ефект Ребіндера П.А. (Е.Р.)]. Значне пониження опору металічних поверхонь до деформування і руйнування є наслідком адсорбції поверхнево-активних (ПА) та інших речовин із оточуючого змащувального середовища. Е.Р. розглядають як *фізико-хімічне явище*, яке викликане пониженням вільної поверхневої енергії (σ) як на зовнішній поверхні твердих тіл, так і на внутрішніх поверхнях, що виникають і мають розвиток у процесі деформації по дефектах структури або в результаті скопичення дислокацій та вакансій.

Пониження значення величини σ на зовнішній поверхні тіла, супроводжується низкою явищ, пов'язаних із пластифікуванням поверхні твердого тіла в процесі деформування, тобто із зниженням її межі текучості і коефіцієнта зміцнення. Найбільш загальні і характерні закономірності зміни міцності під час прояву явища Ребіндера виявлені на металічних монокристалах, деформація і руйнування яких описується досить простими кристалографічними законами. Одним із основних результатів дії ЕР-речовин, а отже і ЕР-оливо і композицій в перебігу контактного деформування металічних монокристалів, є суттєве диспергування їх макроструктури.

3. Враховуючи важливість трибохімічних аспектів змащування трибосистем, слід констатувати, що ЕР-оливи, молекули яких

характеризуються високими значеннями дипольних моментів (μ) і діелектричної проникності (ϵ), є важливим чинником впливу на процеси зниження тертя та зменшення зношування. Трибохімічний механізм змащування контактуючих поверхонь дозволяє зрозуміти процес формування термодинамічно стійких плівок певної товщини (h) між цими поверхнями. Механізм змащування вузлів тертя оливами різного рівня активності дає певні уявлення про процеси і чинники, які визначають не лише можливі межі їх працездатності, а й оптимальні режими їх ефективного використання. Важливими чинниками впливу на працездатність олив є залежність між в'язкістю і тиском в трибосистемах, в'язкістю і температурою.

4. Крім того, працездатність олив за пружно-гідродинамічного (ПГД-) режиму оцінюють такими чотирма характеристиками:

1) параметром товщини змащувальної плівки:

$$H = h_{min} / r, \quad (2.1.)$$

де h_{min} – мінімальна товщина плівки; r – приведений радіус кривини поверхні;

2) параметром навантаження:

$$W = F_N / E \cdot r \cdot l, \quad (2.2)$$

де F_N / l – навантаження на одиницю ширини контакту; E – приведений модуль пружності;

3) параметром швидкості ковзання:

$$U = \eta_0 \cdot v / E \cdot r, \quad (2.3)$$

де v – швидкість ковзання поверхонь;

4) параметром матеріалів поверхонь:

$$G = \alpha \cdot E, \quad (2.4.)$$

де α – п'єзокоефіцієнт в'язкості оливи.

5. Межовий режим змащування трибосистем характеризується низкою параметрів, які чинять значний вплив на ефективність і надійність їх роботи. Ці параметри можна розділити на такі групи:

1) робочі параметри: навантаження F_N , швидкість v , шлях ковзання l , температура поверхні ковзання T_s ;

2) властивості матеріалів вузла: тиск плинності більш м'якого металу p_m , тепло адсорбції Q , молярна універсальна газова стала R ;

3) характеристики взаємодії: діаметр площі впливу адсорбованої молекули d_0 , період коливань адсорбованої молекули r_0 , коефіцієнт тертя f , коефіцієнт зносу ковзаючих металічних поверхонь K_m , об'ємний знос системи V .

Ці параметри входять у формулу для визначення інтенсивності адгезивного зношування системи з межовим режимом:

$$\frac{V}{l} = K_M \frac{(1+3f)^{1/2}}{p_M} \cdot \frac{F_N}{v} \cdot \frac{d_o}{r_o} \exp\left(\frac{-Q}{RT_s}\right) \quad (2.5)$$

6. Природа змащувального середовища та рівень його трибохімічної активності обумовлює пластичну контактну деформацію поверхонь, а отже і швидкість їх припрацювання з формуванням стійкої змащувальної плівки. У ділянці повного контакту нерівностей наближення "задиру" поверхонь визначається стабільністю міжповерхневої плівки, яка, у свою чергу, залежить від в'язкості (η , ν) та п'єзокоефіцієнта в'язкості (α) оливи, теплового режиму змащувального середовища. *П'єзокоефіцієнт в'язкості α є важливою функціональною характеристикою оливи і мастильних композицій, яка відображає залежність в'язкості оливи від тиску η_p за умови рівності інших умов, відповідно до рівняння:*

$$\eta(p) = \eta(0) \cdot e^{\alpha \cdot p}, \quad (2.6)$$

де $\eta(0)$ – динамічна в'язкість за атмосферного тиску і температури t , °С;

α – п'єзокоефіцієнт в'язкості, МПа;

p – тиск контактний, МПа.

Експоненціальна залежність $\eta = f(p)$ підкреслює досить різку зміну в'язкості від тиску, наприклад, при тиску за Герцем ~ 1 ГН/м², в'язкість мінеральної оливи зростає в 10^6 разів у порівнянні з її значенням за атмосферного тиску. Зі зміною значень α -коефіцієнта мастильних матеріалів значно змінюється низка провідних їх функціональних характеристик, зокрема: ефективна в'язкість оливи, товщина змащувальної плівки, коефіцієнт тертя, зношуваність, межа контактної витривалості, навантаження заїдання тощо.

Важливим питанням триботехніки є розроблення способів визначення α – коефіцієнта, які є досить різноманітними, зокрема:

- 1) аналітично, за емпірично встановленими математичними формулами;
- 2) експериментально на спеціальних пристроях (наприклад, на роликівих віскозиметрах) тощо;
- 3) за спеціально розробленими діаграмами, тощо.

7. Отже, механізм порушення працездатності трибосистеми визначаються фізико-хімічною природою захисних плівок, а отже умовами межового режиму, тобто робочими змінними та динамікою зміни контактуючих поверхонь: спочатку руйнується зовнішній пластично-модифікований шар поверхонь контакту, а вже потім – внутрішній деформаційно-зміцнений шар.

8. Важливим критерієм межі працездатності (стійкості) плівки в трибосистемах, а отже і якості оливи чи мастильних композицій є комплекс функціонально зв'язаних параметрів процесу тертя та зношування контактних поверхонь в змащувальному середовищі, а саме: критичного навантаження (F_N)

за умов заданої швидкості ковзання (v), об'ємної температури оливи (t_V) та тривалості випробування (τ). Таким чином, межі працездатності змащувальної плівки можна представити у вигляді тривимірної діаграми «навантаження – температура – швидкість», яка відображає критичні значення перемінних F_N , v , t_V під час переходу до межі працездатності. Таку діаграму, яку називають поверхнею граничної працездатності будують для тих олив і мастильних композицій, які відрізняються трибохімічною (поверхневою) активністю, а отже і здатністю до явища Ребіндера – адсорбційного зниження міцності поверхонь твердих тіл або до явища пластичного деформування їх поверхонь.

9. З точки зору трибологічних аспектів надійної роботи тертя важливо встановити і чітко окреслити умови формування трибохімічно-активного контакту поверхонь з утворенням між ними ефективних змащувальних плівок різної природи і товщини. Причому руйнування плівок набуває статусу другорядного, оскільки формування самого контакту і тертя підпорядковується більш важливому самочинному процесу формування нової структури на таких активованих поверхнях фізико-хімічних взаємодій, що супроводжуються обміном енергією і речовиною контактуючих поверхонь із зовнішнім середовищем. Процес тертя супроводжується термодинамічно оборотними процесами «формування – руйнування» плівки. Тобто мова йде про різні самочинні фізико-хімічні та механічні процеси самоорганізації явищ і процесів тертя. Важливо поділити природу плівок, що утворюються в контактному процесі «руйнування – формування» на контактуючих поверхнях, а також умов, за яких плівка може надійно захищати поверхні від зношування.

10. Слід розглянути сукупність складних за механізмом і енергоємних процесів, що супроводжують утворення плівок, зокрема:

а) адсорбції активних компонентів оливного середовища на окисних поверхнях за рахунок полярності молекул та їх поверхневої активності;

б) хімічної та фізико-хімічної взаємодії олив із поверхневими оксид-гідроксидними наночастинами металів із розчиненням їх;

в) утворення нових хімічних сполук у приповерхневому шарі оливи у формі в'язкої, енергетично стабільної, змащувальної сервовітної плівки, яка забезпечує сприятливий режим тертя, наприклад, еластогідродинамічний.

11. Залежно від природи матеріалів пари тертя та від рівня трибохімічної активності олив і присадок (за критеріями значень μ , ε , h , α) слід вивчити механізм формування сервовітної плівки необхідної товщини з точки зору узагальненого підходу до розкриття пояснення цього механізму. Спочатку дослідити процес припрацювання поверхневих оксидо-гідроксидних шарів, які руйнуються і у формі високодисперсних [зокрема колоїдних розмірів ($10^{-7} - 10^{-5}$ см)] частинок розподіляються в оливному середовищі. Очевидно, що при цьому

досягається своєрідне «захищення» поверхні тертя і підготовка її до ефективної хемосорбції. Далі слід змоделювати процес хемосорбції поверхнями металів активних компонентів нових біоолив, які виявляють властивості ПА-речовин.

12. Відомо, що рівень поверхневої активності речовин (у тому числі й олив) забезпечується необхідним і достатнім рівнем полярності і поляризованості їх молекул, наявністю в їх структурі оксиген- і сульфур-вмісних функціональних груп, наприклад: -ОН, -О-, -S-. Саме присутність таких функціональних груп в різних її комбінаціях і за умов різного їх вмісту є характерним для структури молекул нових біоолив та біоолив-присадок, одержаних переробкою технічних олій (ТО).

13. Виходячи із аналізу механізмів утворення змащувальних плівок різного складу, будови і властивостей (рис. 2.1) важливо експериментально довести, що саме хемісорбція молекул нових біосинтетичних за своїми походженнями олив призводить до зниження поверхневої енергії, до пластифікації поверхневих наночарів на матеріалах пар тертя, а, отже, і до порівняно легкої пластичної деформуємості цих наночарів та зниження зсувних зусиль в перебігу обробки металів чи контактного тертя трибосистем.

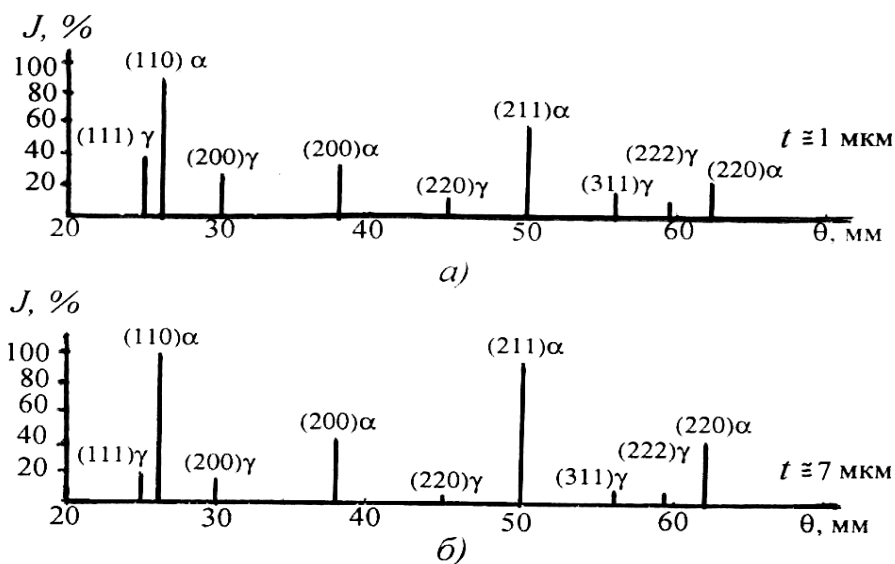


Рис. 2.1. Штрихдіаграми, які одержанні при розшифруванні X-спектрів, знятих з поверхонь тертя зразків до випробувань: J – інтенсивність відбитого випромінювання; θ – відстань ліній від точки відліку; а) – на глибині $h \sim 1$ мкм; б) – на глибині $h \sim 7$ мкм.

Тобто, при цьому реалізується ефект Ребіндера, який відображає вплив енергетично активних (в т.ч. і під каталітичним впливом металів та їх сполук) хімічних взаємодій між енергетично активованими за жорстких умов тертя (за

критичних значень навантажень та температур) молекулами олів, на здатність змащених систем до їх пластичної деформації. Важливо довести, що саме комплекс процесів хемосорбції, хімічних і фізико-хімічних взаємодій на поверхнях сприяє формуванню різних за природою і механізмом утворення змащувальних плівок (сервовітної, трибополімерної, евтектичної тощо) товщиною, яка дещо перебиває висоту шорсткості контактуючих поверхонь.

Очевидно, що молекули поверхнево-активних біоолів, які запропоновано одержувати із олій, і які рекомендовано вводити до складу мастильних композицій знаходяться також і в порах сервовітної плівки, що не виключає ковзання мастильних композицій, ще і в середині такої плівки за принципом дифузійно-вакансійного механізму, але вже із значно меншими витратами енергії. Все це значно понижує коефіцієнт тертя та інтенсивність зношування.

Отже, тертя у середовищі нових трибохімічно активних біоолів та біоолів-присадок супроводжується формуванням досить в'язкого, колоїдного за своєю структурою прошарку сервовітної плівки між поверхнями, а вона, у свою чергу, створює ефект квазібеззношуваності або ефект «вибіркового перенесення» (ВП). Сервовітна плівка, що утворюється на поверхнях твердих стопів і пластифікує їх, сприяє фізико-хімічному «витісненню» атомів легуючих компонентів сталей чи інших стопів з перенесенням їх в олівне середовище (тобто з розчиненням їх). При цьому поверхневий шар сталей збагачується атомами карбону, кисню, феруму, а у випадку сульфидованих олів – і сульфуром.

14. Фізико-хімічні дослідження структури сервовітної плівки дають підстави припускати, що структура плівки знаходиться у стані розтопу, подібному евтектичному. Плівка не здатна до наклепувань, має малі зсувні зусилля, пориста, під час тертя її частинки можуть переходити з однієї поверхні тертя на іншу, тобто вона здатна до явища «схплювання» з перенесенням маси матеріалу і без утворення пошкоджень та зростання сил тертя.

Ще однією особливістю сервовітної плівки є чітко виражений каталітичний вплив на найважливіші трибохімічні процеси, зокрема на процеси трибополімеризації та трибокомплексоутворення за рахунок наявності активованих, за умов високих контактних тисків і температур, етиленових фрагментів ацильних залишків. Крім того, полімерна плівка утворюється також і із вільних радикалів органічних молекул олів, які утворюються в процесі трибодеструкції їх. Трибополімерні плівки, які утворювані поверх сервовітних плівок, запобігають безпосередньому контакту поверхонь пар тертя і понижують контактний тиск між ними. Механізм їх утворення і функціональна поведінка між поверхнями вузлів тертя в контексті порівняння умов змащування двома типами олів (мінеральних і біосинтетичних) різні.

Частинки зношеного металу по-різному переносяться у різних оливних середовищах із однієї поверхні на іншу, а також по-різному утворюються в ділянці контакту. У випадку межового мащення мінеральними оливами, практично інертними є частинки оксидів «розмеленого» поверхневого шару металу, які не несуть електричного заряду, вільно виносяться із зони тертя і, переміщуючись між контактуючими поверхнями, чинять на них абразивну дію. Отже, виникає необхідність видаляти ці частинки із системи змащування.

За наявності на поверхнях тертя сервовітної плівки, як результату змащування новими трибохімічно-активними біооливами, активовані частинки зношеного металу одразу ж покриваються адсорбційно-активним шаром цих олив, з утворенням міцел, які несуть електричний заряд і під його дією або зосереджуються в щілинах, або переносяться з однієї контактної поверхні на іншу.

Таке схоплювання контактних поверхонь не викликає їх пошкодження, а сприяє зниженню коефіцієнта тертя та запобігає виникненню заїдань. Як відомо, реалізація процесу пластичного деформування у перебігу тертя залежить від багатьох чинників, які пов'язані з реальним станом поверхонь, структурою поверхні твердого тіла та зовнішнім (в тому числі і змащувальним) середовищем. Отже, результативними дослідженнями, пов'язаними із біосинтетичними матеріалами із ТО, однозначно доведено, що змащувальне середовище впливає на структурні зміни в зоні змащеного контакту, а отже і в зоні деформування, призводить до якісно нових закономірностей поведінки матеріалів вузла тертя.

ПА-речовини, введені до складу мастильних композицій взагалі, а також нові трибохімічні і ПА-біосинтетичні оливи із Т-олій та олив, зокрема, «поводять» себе в зоні тертя двояко:

– з одного боку, вони інтенсифікують процес пластичного деформування поверхні з формуванням на ній плівок в перебігу тертя відповідно до сутності відомого ефекту Ребіндера;

– з іншого боку, підвищують ступінь зміцнення нано-поверхневого шару металу.

Товщина пластифікованого міжповерхневого наночару залежить, як мінімум, від трьох чинників:

– від трибохімічної активності змащувального середовища, рівень якої визначається такими фізико-хімічними параметрами, як величина дипольного моменту (μ) та діелектричної проникності (ϵ), причому, чим вищі їх значення, тим вищою є хемосорбційна активність та хімічна реакційна здатність середовища;

– від природи (тобто структури і властивостей) поверхневих наношарів плівок пластично-деформованого металу поверхонь (трибopolімерна, конденсаційна, комплексна, евтектична, сервовітна тощо природа);

– від рівня енергетичної стабільності чи напруженості плівок у режимі межового змащування.

15. Дослідження впливу змащувального середовища на структуру і властивості наноплівки складає важливий етап розробки наукового підходу до створення високоефективних мастильних композицій, а, отже, і до оптимізованого вибору таких композицій для конкретних умов функціонування вузлів тертя.

Об'єктами дослідження в якості змащувальних середовищ вибрані:

– пластичне мастило «Циатим-205» (композиція I) – суміш середньов'язкісних високоочищених нафтових олив, яка загущена білим церезином, яке є трибохімічно досить інертним середовищем;

– пластичне мастило (нова композиція II) на основі базового мастила «Циатим-205» + 10 % нової ПА-речовини – діетаноламідів ВЖК олій + вторгліцерин (олійний);

– пластичне мастило (нова композиція III) на основі базового мастила «Циатим-205» + 10 % нової ПА-речовини – діетаноламідів ВЖК олій + вторгліцерин (олійний) + 3 % мас. нової біооливи – SP-присадки «етгліріпол-ДФ-біо» (аналог SP-присадки ДФ-11).

Трибологічні випробування цих пластичних мастил проводили на машині тертя, що реалізує зворотно-поступальне переміщення зразків із сталі 45 у середовищі пластичних мастил (композиції I, II, III). Середня швидкість відносного переміщення зразків (пластин розміром 45 мм x 20 мм x 6 мм) – 0,4 м/с, тиск в контактi – 4 МПа, частота осциляцій – 110 хв⁻¹.

Структуру і напруженість стану поверхневих наношарів сталі 45 досліджували X-променевим аналізом як до початку випробувань, так і після випробувань на тертя у вказаних середовищах. Результати трибологічних випробувань тертя в заданих середовищах приведені у табл. 2.1.

Досліджували вплив змащувальних середовищ (I, II, III) на структуру поверхневих наношарів методом ковзаючого пучка X-променів. Товщину досліджуваного шару матеріалу зразка за умов такого випромінювання визначає кут нахилу X-променів до зразка. Цей метод дозволяє аналізувати шари глибиною від 0,01 до 1 мкм від поверхні, які недоступні за традиційних методів X-променевих досліджень. Структурні зміни в наношарах зразків оцінювали шляхом визначення фазового стану матеріалу на глибинах від 0,5 мкм до 0,7 мкм. Оцінювали також зміну фізичної ширини інтерференційних

ліній на X-променевих діаграмах, оскільки ширина X-променевих ліній визначається наявністю в кристалі малих ділянок когерентного розсіювання блоків та мікрдеформацією кристалічної ґратки. Як відомо, за величинами ширини інтерференційних ліній можна оцінити густину дислокацій на даній глибині металу.

Таблиця 2.1. Трибологічні показники композицій пластичних мастил, одержаних в перебігу триботехнічних випробувань на зразках сталі 45 в середовищі різних мастильних композицій

| Композиції пластичних мастил | f при 200 Н | $t_{\text{конт.}}$, °С | $d_{\text{зн.}}$, мм | Навантажувальні характеристики | |
|--|---------------|-------------------------|-----------------------|--------------------------------|----------------------|
| | | | | $P_{\text{кр}}$, Н | $P_{\text{зв.}}$, Н |
| Композиція I (без ПАР і присадок) | 0,16 | 60 | 0,93 | 520 | 1470 |
| Композиція II (10 % нової ПАР) | 0,11 | 53 | 0,62 | 670 | 1850 |
| Композиція III (10 % нової ПАР + 3 % біооливи-SP-присадки) | 0,09 | 48 | 0,51 | 820 | 2020 |

f – коефіцієнт тертя; $t_{\text{конт.}}$ – температура зони контакту (вимірювали термопарою на відстані 0,7-0,8 мм від поверхні тертя); $d_{\text{зн.}}$ – діаметр плями зношування кульок під час випробування на трибометрі; $P_{\text{кр}}$, $P_{\text{зв.}}$ – навантаження відповідно: критичне і зварювання.

X-променеві структурні дослідження виконували за допомогою приладу УРС-1,0 з руркою БСВ-2 та камерою РКД. Тривалість знімання X-діаграм складала 6 год. Кут нахилу зразків дорівнював 6, 1, 2, 4, 6, 10 і 20°. X-променевий структурний аналіз поверхні сталі 45 у вихідному стані показав, що його структура складається із α - і γ -фаз (рис. 2.2). На діаграмі (рис. 2.2) спостерігається падіння інтегральної інтенсивності інтерференційних ліній як в α -фазі, так і в γ -фазі стопу з великими кутами Бреґга-Вульфа, тобто на лініях (220) – для α -Fe та (222) – для γ -Fe (рис. 2.2).

Стосовно кутів Бреґга-Вульфа, то мова йде про кут θ ковзання між відбивальною кристалографічною площиною і падаючим променем (пучком), причому $\text{Sin } \theta = m \cdot \lambda / d$, де λ – довжина хвилі X-променевого випромінювання; d – відстань між сусідніми кристалографічними площинами; m – порядок відбивання – позитивне число, яке дорівнює цілому числу довжин хвиль λ і показує різницю ходу променів відбитих від різних за глибиною матеріалу, паралельних кристалічних площин (рис. 2.2).

Падіння інтенсивності інтерференційних ліній на важких кутах Бреґґа-Вульфа свідчить про статичне викривлення кристалічних ґраток у твердому розчині за рахунок утворення твердого розчину проникнення карбону та нітрогену.

Кількість α - і γ -фаз змінюється залежно від глибини поверхневого шару. На глибині ~ 1 мкм кількість α - і γ -фаз приблизно однакова. Тоді як на глибині ≈ 7 мкм кількість α -фази збільшується, про що свідчать дані зміни співвідношення інтенсивностей інтерференційних ліній на штрихдіаграмі, одержаній під час розшифрування X-променевих дифрактограм поверхні зразків сталі 45 до випробувань на зношуваність (рис. 2.2).

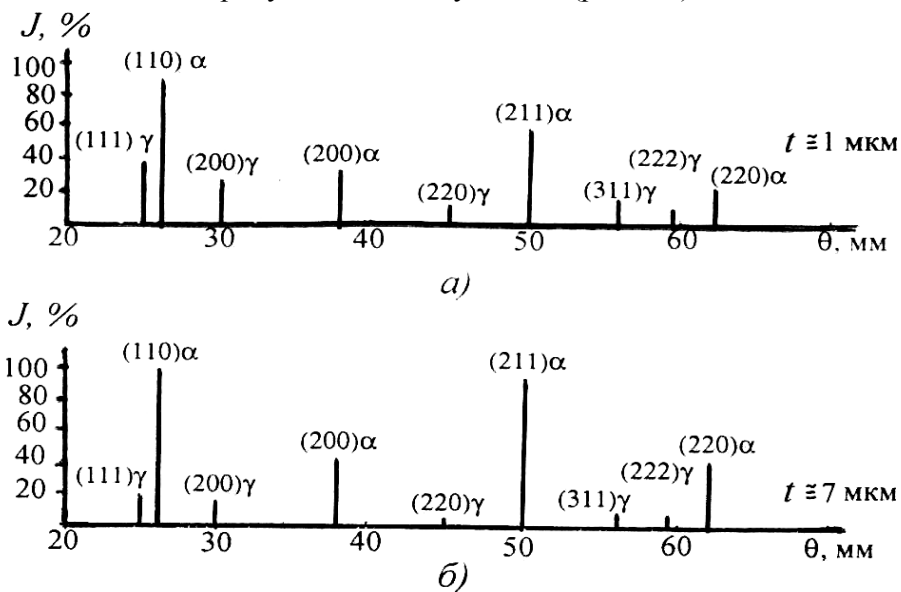


Рис. 2.2. Штрихдіаграми, X-променевого аналізу, знятих з поверхонь тертя зразків до випробувань: J – інтенсивність відбитого випромінювання; θ – відстань ліній від точки відліку; α – на глибині $h \sim 1$ мкм; δ – на глибині $h \sim 7$ мкм.

Закономірності зміни фізичної ширини інтерференційних ліній (211) представлено на рис. 2.3. Як видно, в поверхневих шарах на глибині $\sim 0,5$ мкм спостерігається максимальне викривлення кристалічної ґратки, пов'язане із проникненням іншорідних атомів у процесі нітроцементування сталі 45. В більш глибоких шарах (≥ 2 мкм) фізична ширина інтерференційних ліній стабілізується.

Після випробувань на зношуваність зразків сталі 45 в середовищі базової композиції I (Ціатиму-205), яка за своїм складом (а це суміш мінеральних олив, загущена білим церезином) є трибохімічно, зокрема адсорбційно та

хемосорбційно, досить інертною в енергетично активованій зоні тертя), спостерігається зростання вмісту фериту внаслідок розпадання австеніту. Із заглибленням у поверхню зразка кількість фериту зростає, а вміст австеніту знижується (рис. 2.4).

$\beta \cdot 10^3$, рад.

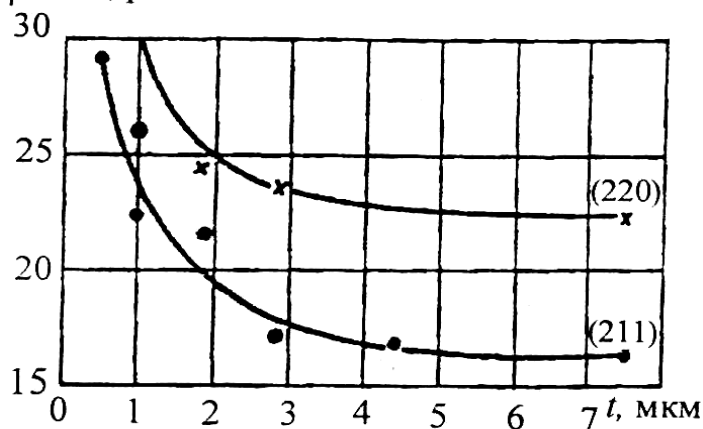


Рис. 2.3. Закономірності зміни фізичної ширини інтерференційних ліній залежно від глибини поверхні сталі 45 у вихідному стані.

Слід звернути увагу на те, що ферит, як твердий розчин вуглецю в α -залізі ($> 910^\circ\text{C}$) з досить обмеженою його розчинністю ($\approx 0,1\%$), характеризується низькими показниками міцності і твердості, але високою пластичністю і ударною в'язкістю. Тоді як австеніт, як твердий розчин вуглецю в γ -залізі (існує за температури $\geq 1400^\circ\text{C}$), характеризується високими значеннями: розчинності вуглецю в γ -залізі (з межею розчинності $\approx 2,01\%$), міцністю і твердістю, а отже і низькою пластичністю.

Отже, за стандартних умов структура сталі 45 складається:

- а) із частинок фериту і цементиту (карбід Fe_3C);
- б) із окремих включень структурно вільних фериту і цементиту;
- в) або із тонкої їх суміші – перліту, як сталі із мінімальним вмістом вуглецю ($\approx 0,1\%$) побудованої із фериту з найбільшою пластичністю; тоді як за умови вмісту $\text{C} \approx 0,6\%$ сталь має структуру перліту.

Фізична ширина інтерференційних ліній β (211) має дещо більші значення в поверхневому шарі у порівнянні із вихідним станом. На глибині ~ 7 мкм значення β (211) (рис. 2.5) стають нижчими у порівнянні з вихідним станом (див. рис. 2.3). Зменшення значення β із заглибленням у поверхню зразка пов'язане, ймовірно з розпаданням австеніту і виділенням α -фази, тобто тоді, коли кристалічна ґратка стає менш викривленою (менш деформованою).

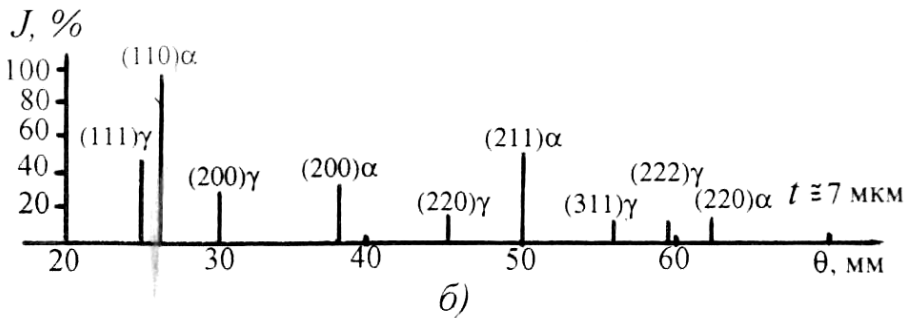
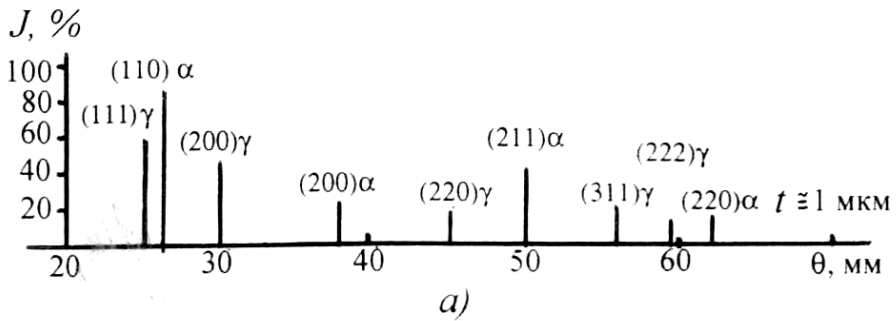


Рис. 2.4. Штрихдіаграми, X-променевого аналізу, що зняті з поверхонь тертя зразків сталі 45, випробуваних у середовищі мастильної композиції I (позначення ті ж самі, що й на рис. 2.2).

$\beta \cdot 10^3$, рад.

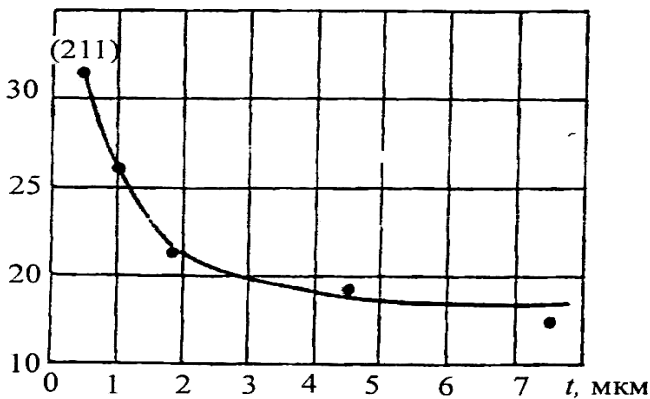


Рис. 2.5. Динаміка змінення фізичної ширини інтерференційних ліній залежно від глибини поверхні зразків сталі 45 після випробування їх в середовищі мастильної композиції I.

Дослідження структурного складу і стану поверхні зразків сталі 45, які випробувані на зношування у середовищі змащувальної композиції II (базове пластичне мастило «Ціатим-205» + нова ПА-речовина з обмеженою домішкою вторинного гліцерину з олій) довели, що в перебігу тертя в цьому поверхнево більш активному середовищі (має місце активна хемосорбція) інтенсифікується процес розпадання австеніту у порівнянні з тертям в

середовищі досить інертного пластичного мастила «Ціатим –205» (порівняй рис. 2.2 та рис. 2.6).

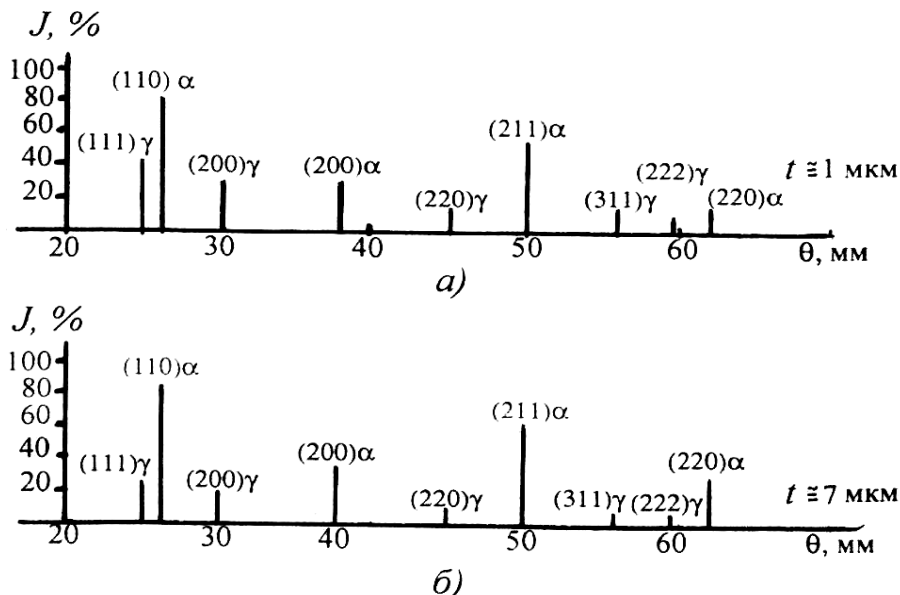


Рис. 2.6. Штрихдіаграми X-променевого аналізу, зняті з поверхонь тертя зразків сталі 45, випробуваних в середовищі мастильної композиції II (позначення ті ж самі, що й на рис. 2.2).

На глибині $\approx 7 \text{ мкм}$ фіксується наявність в основному α -фази (ферит) (див. рис. 2.6). Фізична ширина інтерференційних ліній в міру заглиблення в поверхню знижується (рис. 2.7).

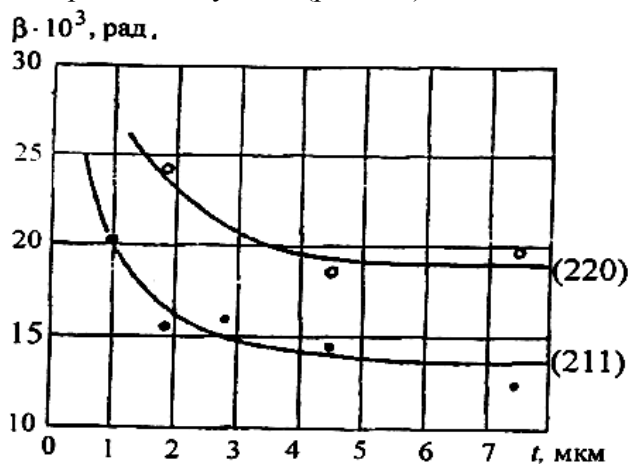


Рис. 2.7. Динаміка змінення фізичної ширини інтерференційних ліній залежно від глибини поверхні зразків сталі 45 після випробування їх в середовищі мастильної композиції II.

Результати випробувань зразків у середовищі ще більш трибохімічно активної змащувальної композиції III («Ціатим-205» + ПА-речовина із олій +

біоолива-SP-присадка із олій (див. табл. 2.1), переконливо доводять, що має місце подальше зростання фериту із заглибленням у поверхню (рис. 2.8).

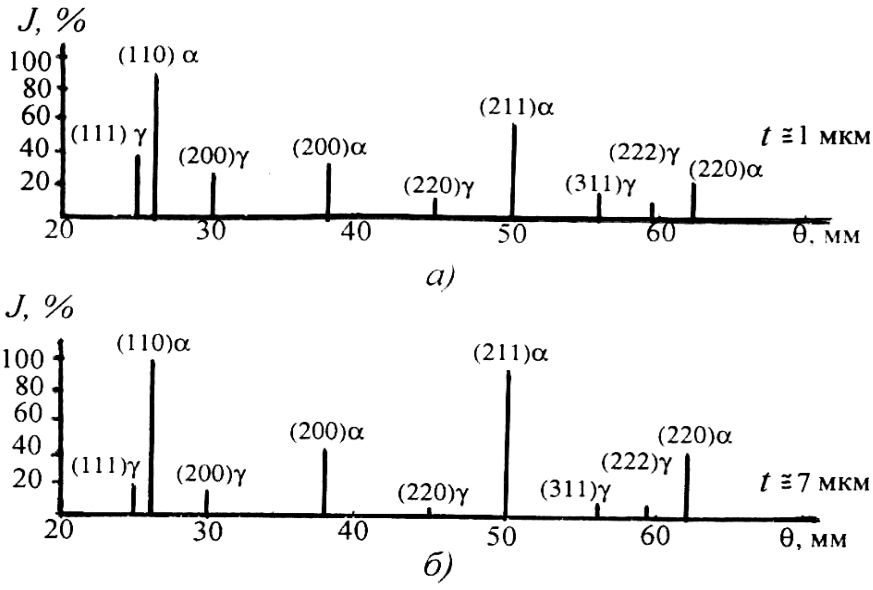


Рис. 2.8. Штрихдіаграми X-променевого аналізу, що зняті з поверхонь тертя зразків сталі 45, випробуваних в середовищі мастильної композиції III (1 позначення ті ж самі, що й на рис. 2.2).

Найбільш виразно цей процес відображається на глибині $\approx 7 \text{ мкм}$. Відповідно в перебігу тертя в цьому середовищі спостерігається зниження ширини інтерференційних ліній β (211) у підповерхневих шарах (рис. 2.9). Тобто має місце ще більш активний процес пластичного деформування поверхні сталі за рахунок насичення поверхні (аж до $\approx 7 \text{ мкм}$) більш пластичним феритом.

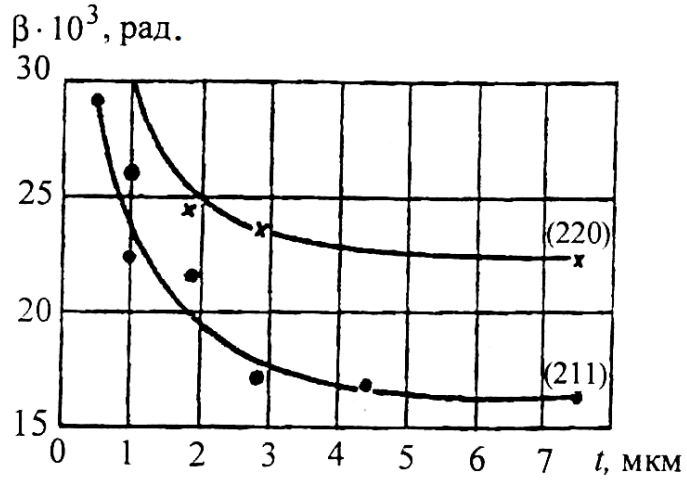


Рис.2.9. Динаміка змінення фізичної ширини інтерференційних ліній залежно від глибини поверхні зразків сталі 45 після випробування їх в середовищі мастильної композиції III.

Висновки

1. За X-променевим аналізом вплив змащувальних середовищ на структуру та властивості поверхневих наночарів вузлів тертя показав, що в перебігу тертя має місце розпад австеніту із виділенням α -фази (збагачення поверхні ферітом). При цьому інтенсивність перетворення австеніту у феріт, а отже і посилення пластичності поверхневих наночарів, цілком визначається рівнем трибохімічної активності змащувальних середовищ (в першу чергу рівнем їх хемосорбційної здатності). Одержані і проаналізовані результати дослідження дозволяють розмістити випробувані мастильні композиції I, II, III за алгоритмічною послідовністю так (рис.2.10).

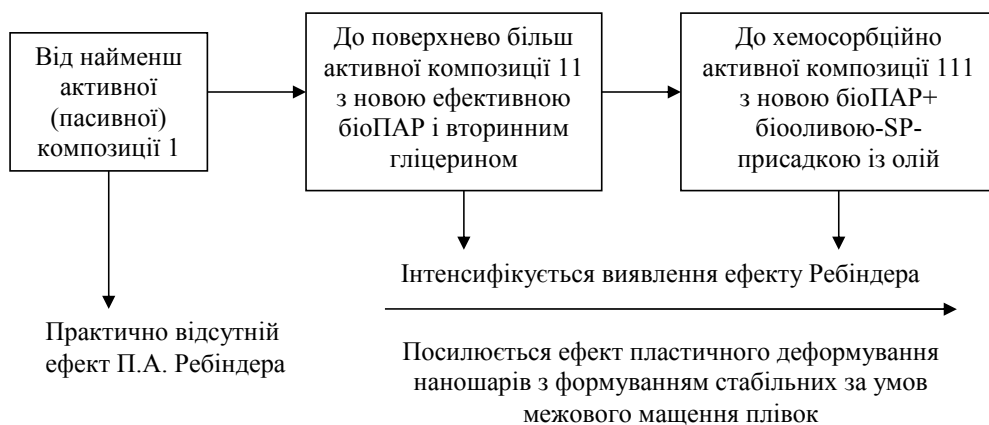


Рис. 2.10. Алгоритмічна послідовність мастильних композицій.

Отже, розшифровка одержаних X-променевих діаграм поверхонь тертя показує, що:

1) нові біосинтетичні матеріали із технічних олій є значно більш активними трибохімічно (адсорбційно і хемосорбційно) за рахунок чітко вираженої їх поверхневої активності, та можливості створення біоолив-SP (SPN) – присадок;

2) трибохімічна активність біоматеріалів неминуче веде до збагачення ферітом (із зменшенням вмісту аустеніту) поверхневих наночарів сталей в процесах тертя і, отже, провокує виникнення ефекту їх пластичного деформування (ефекту Ребіндера).

Пластифікація наночарів сталей призводить, у свою чергу, до суттєвого зниження зсувних зусиль під час деформування поверхонь тертя (особливо на начальному етапі тертя – припрацюванні поверхонь), отже і прискорюють хемосорбційне чи хімічне формування змащувальних наноплівоч різної, а частіше комбінованої структури (трибополімерної, олігомерної,

комплексоутворювальної, евтектичної чи сервовітної природи). Особливо важливою є хімічна взаємодія присадочних первнів (S, P, N) біоолив-присадок з ювенільними наночастинами поверхонь металів, що утворюються («оголюються») на етапі припрацювання поверхонь.

3) Аналізуючи результати дослідження, можна стверджувати, що чим вищим є полярність молекул нових біосинтетичних олів (оцінюється високим значенням ЄМД μ та діелектричної проникності ϵ), а отже і поверхневою хемосорбційною їх активністю, тим енергетично легше реалізується трибохімічно-пластичне деформування контактуючих поверхонь і тим швидше формується на ній стійкі за жорстких умов тертя змащувальні наноплівки різної структури.

Розділ 3

МОТОРНІ ОЛИВИ

3.1. Властивості моторних олив

1. Під терміном «моторні оливи» слід розуміти оптимізовані за складом, функціональними і експлуатаційними властивостями композиційні матеріали, розроблені і сформовані виробниками методом компаундування кращих зразків традиційних чи (і) нових базових олив з додаванням наперед підібраних спеціальних сполук чи (і) речовин, які прийнято поділяти за функціями: а) присадки (до 1,0-1,5 % мас.); б) добавки (до 5 % мас.); в) компоненти (> 5 % мас.). За типом базових олив такі мастильні композиції (надалі – просто «моторні оливи») ділять за їх походженням на: 1) мінеральні (нафтового походження); 2) синтетичні, частіше всього поліальфаолефіни (ПАО) та естери, діестери та поліестери; 3) напівсинтетичні: продукти, що одержують у процесах гідрокрекінгу, гідроізомеризації та в процесі GTL (gas-to-liquid stocks) на основі природнього газу.

2. У світовому виробництві моторних олив домінують мінеральні, напівсинтетичні оливи, а також оливи типу ПАО, які одержують методом олігомеризації олефінів C_8-C_{12} , в основному *n*-децена. Оливи типу ПАО відрізняються високими функціональними і експлуатаційними (триботехнічними) показниками, зокрема: високими значеннями індексу в'язкості (> 120-140), температурами спалаху і запалювання, термічною стабільністю (до 300 °C) з низьким нагароутворенням, антиокиснювальною стабільністю, сприятливими в'язкісно-температурними залежностями (малою в'язкістю за низьких температур) та низькими температурами застигання (<-50...-70 °C), виявляють високі змащувальні властивості за високих навантажень. З олівами типу ПАО конкурують (лише до певного ступеня) оливи гідрокрекінгу та оливи із природнього газу (процес GTL).

3. До напівсинтетичних базових моторних олив відносять умовно і деякі новітні композиції, зокрема: а) синтетичні діестери, компаундовані з олівами типу ПАО і олівами, одержаними гідрокаталітичними процесами; б) оливи естерів у сумішах із олівами гідрокрекінгу, які характеризуються досить високою біорозкладаємістю (не менше 75 %). Експлуатаційні показники таких «екотехнологічних» композицій не поступаються показникам олив типу ПАО, а інколи і переважають їх. Відомо, що обсяг споживання і виробництва синтетичних і напівсинтетичних базових олив щорічно зростає на 5-6 %. Кількісно моторні оливи займають на споживчому ринку найбільший обсяг серед усієї галузі мастильних матеріалів – понад 50 %.

4. Моторні оливи зазнають значних температурних впливів у двигунах (діапазон температур у зоні верхнього поршневого кільця 200-350 °С, у картері 100-150 °С), тому до них висуваються високі вимоги щодо окиснювальної стабільності. Вони повинні запобігати нагаро- та шламоутворенню та забезпечувати низький ступінь зносу навіть за несприятливих (жорстких) робочих умов. Значення в'язкості за певної температури оливи особливо важливе для створення бажаного гідродинамічного режиму мащення, наприклад, у шатунних та корінних вальницях колінчатого валу. Для успішної роботи за умов межового мащення (клапани, газорозподільний механізм, поршень) до моторних оливи додають протизношувальні присадки, а також детергенти і дисперсанти для підтримування чистоти двигуна. Останні запобігають утворенню карбонієвих та лакових відкладень у циліндро-поршневій групі. До оливи висувають також вимоги стосовно запобігання низькотемпературному шламоутворенню, що має місце у перебігу експлуатації у режимі «стоп-енд-гоу», тобто при русі з частими зупинками, короткими відрізками руху та тривалою роботою двигуна на холостому режимі за умов транспортних заторів.

5. Сучасні моторні оливи повинні задовільняти низці вимог, зокрема:

- виявляти високу мийну, диспергувально-стабілізуючу, пептизувальну та солюбілізувальну здатності по відношенню до нерозчинних забруднень у поєднанні з ефективною нейтралізуючою дією, які в цілому повинні забезпечувати чистоту відповідальних частин двигунів: поршнів, картера, маслопроводів, фільтрів;
- мати належні рівні термічної та термоокиснювальної стабільностей, які дозволятимуть використовувати оливи за високої робочої температури;
- забезпечувати мінімальну зношувальність деталей, які труться, за рахунок формування міцної оливної плівки, достатньої в'язкості за високої температури, здатності модифікувати поверхню металу за умов межового тертя та нейтралізувати продукти кислотного характеру, які утворюються під час роботи вузла тертя;
- не виявляти корозійного впливу на матеріали деталей двигуна і, в той же час, запобігати негативному впливу на них зовнішніх корозійних агентів;
- характеризуватися пологою в'язкісно-температурною залежністю для забезпечення достатньо легкого пуску двигуна за низької температури та надійної його роботи за жорстких режимів;
- бути сумісними з матеріалами ущільнень, виявляти високу стабільність під час транспортування, зберігання та використання;

- мати низьку схильність до піноутворення для забезпечення нормальної роботи масляних насосів та доступу олив до поверхонь тертя у необхідній кількості.

До деяких олив висуваються специфічні, додаткові вимоги. Так, оливи, які загущені в'язкісними присадками, повинні виявляти достатньо високу стійкість до механічної та термічної деструкції. Для олив судових двигунів особливо важлива вологостійкість присадок та мала емульгуємість з водою; для енергозберігаючих – антифрикційність.

6. Мийно-диспергувальні властивості характеризують здатність оливи забезпечувати необхідну чистоту деталей двигуна, підтримувати продукти окиснення та забруднення у зваженому стані. Чим вище мийно-диспергувальні властивості оливи, тим більше нерозчинних речовин (продуктів старіння) може утримуватися у робочій оліві без випадання у осад, тим менше лаковидних відкладень та нагорянь утворюється і залишається на гарячих деталях. Залежність маси відкладень на поршнях двигуна від концентрації мийно-диспергувального додатку в оліві та вмісту сульфуру у паливі, яке використовується, наведено на рис.3.1.

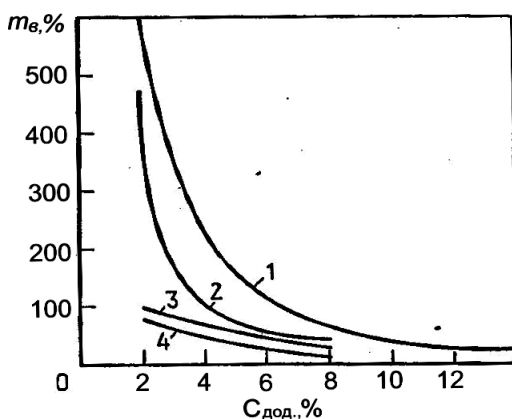


Рис. 3.1. Залежність маси відкладень (m_v , %) на поршні двигуна від концентрації мийно-диспергувального додатку ($C_{\text{дод.}}$, %) при вмісті сульфуру у паливі: 1 – 1,5 %; 2 – 1,0 %; 3 – 0,6 %; 4 – 0,2 %.

Окрім концентрації мийно-диспергувальних присадок суттєве значення має їх ефективність, а також приємістість до них базової оливи. Для забезпечення високих мийно-диспергувальних властивостей олив до них додають присадки, а саме: сульфонати, алкілфеноляти, алкілсаліцилати і фосфати кальцію, барію та магнію за різних їх співвідношень – це зольні присадки.

У лабораторних умовах мийні властивості моторних оливо визначають на модельній установі ПЗВ. За стендових умов мийні властивості оцінюють стандартними випробовуваннями на одноциліндрових моторних уставах або повнорозмірних двигунах. Критерієм оцінки слугує чистота поршня, а також інших деталей двигуна, масляних фільтрів, центрифуг.

7. Антиокиснювальні властивості. Умови роботи моторних оливо у двигунах настільки жорсткі, що запобігти їх окисненню повністю не вдається. Відповідною очисткою базових оливо від небажаних сполук, які присутні у сировині, а також додаванням антиокиснювальних присадок можна значно загальмувати процеси окиснення оливи, які призводять до зростання її в'язкості та корозійної активності, здатності до утворення відкладень, швидкого забивання оливних фільтрів та до інших небажаних наслідків.

Окиснення оливи у двигуні найбільш інтенсивно відбувається у тонкому шарі на металічних поверхнях деталей, що нагріваються до високої температури (поршень, поршневі кільця, циліндр). В об'ємі олива окиснюється менш інтенсивно, тому що у піддоні картера, холодильнику та оливопроводах температура нижча і поверхня контакту оливи з окиснювальним газовим середовищем менша.

На швидкість та глибину окиснювальних процесів впливають також і високодисперсні частинки металів та забруднень неорганічного походження, які потрапляють в оливу внаслідок зношування двигуна, недостатнього очищення повітря, яке всмоктується, нейтралізації додатками неорганічних кислот. Крім того, в оливне середовище попадають металоорганічні сполуки міді, заліза та інших металів, що утворюються в результаті корозії деталей двигуна або взаємодії частинок зношеного металу з органічними кислотами. Всі ці речовини каталітично прискорюють процес окиснення оливи.

Стійкість моторних оливо до окиснення підвищується при додаванні антиокиснювальних присадки. Це сполуки різних класів, які різняться механізмом дії. Найбільше значення мають діалкіл- та діаріл-дитіофосфати цинку та інших металів: $[(\text{Alk-O})_2\text{-P(=S)-S-}]_2\text{Zn(Ba)}$, $[(\text{Ar-O})_2\text{-P(=S)-S-}]_2\text{Zn(Ba)}$. Дія антиокиснювальних присадок пов'язана з їх здатністю розкласти досить активні окисники – проміжні продукти загальної назви «гідропероксиди», а також деактивувати надзвичайно енергетично-активні продукти їх розкладання – вільні родні та каталізатори окиснення, пасивувати металічні поверхні. Зазвичай такі присадки сприяють тому, що окиснення моторної оливи не супроводжується інтенсивним зростанням в'язкості та іншими небажаними явищами, доки в оливі не витрачені антиокиснювальні присадки (рис. 3.2).

За даними стандартів та технічних умов на моторні оливи їх стійкість до окиснення опосередковано характеризується: а) індукційним періодом

осадоутворення на приладі ДК-3; б) термоокиснювальною стабільністю за методом Папок за умови 250 °С. В перебігу моторних випробовувань антиокиснювальні властивості олив оцінюють за величиною їх в'язкості в продовж терміну її експлуатації у двигуні спеціальних установів ІКМ або Петтер W-1.

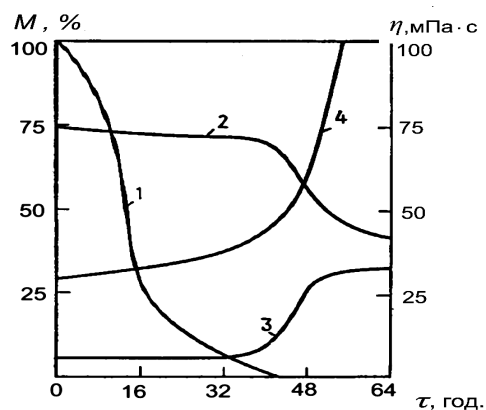


Рис. 3.2. Залежність складу (M , %) та динамічної в'язкості за 40 °С (η , мПа·с) від терміну спрацьовування антиокиснювального додатку (τ , год): 1-3 – вміст дитіофосфату цинку, вуглеводнів та продуктів окиснення відповідно; 4 – в'язкість.

8. Протизношувальні властивості. Здатність моторних олив зменшувати інтенсивність зношування деталей, що труться, залежить від хімічного складу та полярності компонентів базової оливи, а також від складу композиції присадки. Важливе значення має також в'язкісно-температурна характеристика оливи з додатками, а саме: ефективна в'язкість за високої температури (130-180°С) та високому градієнті зсуву, залежність в'язкості від тиску, властивості граничних шарів олив, а також здатності мастильної композиції хімічно модифікувати поверхневі шари деталей, які труться.

За умов роботи на паливах з підвищеним вмістом сірки, а також за умов, які сприяють утворенню нітратної кислоти в продуктах згоряння, найважливішою характеристикою здатності оливи запобігати зношуванню поршневих кілець та циліндрів є лужне число, тобто його нейтралізуюча здатність. На рис. 3.3 наведена залежність зношуваності перших компресійних кілець двигуна від лужного числа оливи та вмісту сульфуру у дизельному паливі.

Різні вузли та деталі двигуна змащуються зазвичай одною оливою, але умови тертя та зношування у них неоднакові. Вальниці колінчатого валу, поршні та поршневі кільця працюють переважно за умов гідродинамічного

змащування. Шестерні приводів агрегатів, масляних насосів та деталей механізму приводу клапанів працюють за умов еластогідродинамічного змащування.

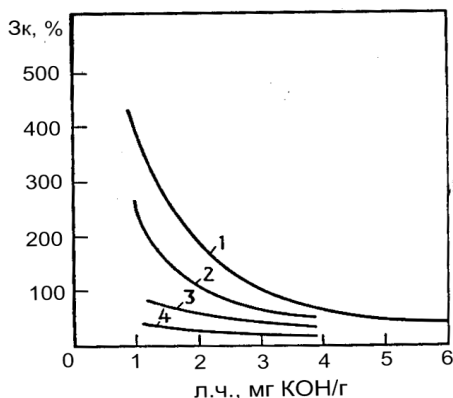


Рис. 3.3. Залежність зношуваності поршневих кілець двигуна (Зк, %) від лужного числа олив (л.ч., мг КОН/г) при вмісті сульфуру у паливі: 1 – 1,5 %; 2 – 1,0 %; 3 – 0,6 %; 4 – 0,2 %.

Багаточисельність чинників, які впливають на зношування деталей двигуна, принципові відмінності у режимах тертя та зношування вузлів, сильно ускладнюють оптимізацію протизношувальних властивостей моторних олив. Але наявність в оливі лужних мийних присадок та антиокиснювачів є необхідними і достатніми умовами для попередження корозійно-механічного зношування та модифікування поверхні деталей важко навантажених вузлів тертя, що сприяє запобіганню задирів. У деяких випадках до складу оливи необхідно додавати протизношувальні компоненти.

Суттєвий вплив на зношуваність має наявність в оливі абразивних забруднень. Їх присутність у свіжих оливах недопустима, а олива, яка працює у двигуні повинна неперервно очищуватися на фільтрах, центрифугах та сепараторах.

Змащувальні властивості олив і мастильних композицій на їх основі, які визначаються на спеціальних машинах тертя (так званих трибометрах), зокрема на чотирикульковій машині тертя (ЧКМТ), нормують у таких документах, як стандарти та технічні умови на моторні оливи, для контролю процесу їх виробництва та складу. Безпосередній зв'язок змащувальних властивостей з фактичними протизношувальними властивостями моторних олив у двигунах встановити не завжди можливо. За умов моторних випробувань протизношувальні властивості олив оцінюють за втратою маси поршневих кілець, задиру або пітінгу кулачків та штовхачів, лінійній зношуваності цих деталей та циліндрів.

9. Антикорозійні властивості. Корозійна активність моторних олів залежить від вуглеводневого складу базових компонентів, концентрації та ефективності антиокислювальних та антикорозійних присадок, наявності в оліві природних антикорозійних сполук та антиокиснювачів. У більшості моторних олів в якості як антиокиснювальних, так і антикорозійних присадок використовують діалкіл- або діаріл-дитіофосфати цинку.

У процесі старіння корозійна активність олів зростає (рис. 3.4).

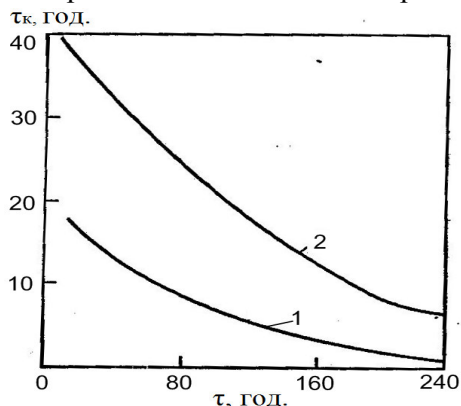


Рис. 3.4. Залежність індукційного періоду корозії (τ_k , год.) від тривалості роботи олів у дизелі (τ , год.): 1 – оліва М-10Г₂К; 2 – оліва М-10ДМ.

Високу корозійну активність виявляють оливи з малосірчистих нафт з високим вмістом парафінових вуглеводнів, при окисненні яких утворюються агресивні органічні кислоти, здатні взаємодіяти з кольоровими металами та їх стопами. Дія антикорозійних присадок пов'язана з гальмуванням процесів окиснення олів, і, головним чином, з утворенням на поверхнях антифрикційних стопів, міцних плівок квазітвердих сполук, які захищають поверхневі шари, що знаходяться під плівкою від розчинення агресивними кислотами.

У лабораторних умовах антикорозійні властивості моторних олів оцінюють за втратою маси пластин із свинцю за час випробування на приладі ДК-3 за температури 140 °С. При моторних випробуваннях корозійну активність олів характеризують втратою маси шатунних вальниць, вкладки яких залиті свинцевим спижем.

10. В'язкісно-температурні властивості. В'язкість – одна із найважливіших характеристик олів і мастильних композицій на їх основі. Вона визначає можливість забезпечення певного режиму рідинного тертя, ефективність охолодження вузла тертя; легкість пуску двигуна, прокачуваність олів в межах системи їх напрямленого переміщення у двигуні. Інтенсивність зміни в'язкості із зміною температури залежить від

вуглеводневого складу олив: найменша у парафінових вуглеводів та найбільша – у ароматичних вуглеводів, а нафтові оливи займають проміжне положення.

Відповідно до нормативно-технічної документації в'язкісно-температурні властивості моторних олив і композицій характеризують індексом в'язкості. Це – відносна величина, що показує ступінь зміни в'язкості залежно від температури. Індекс в'язкості розраховують за значеннями кінематичної в'язкості за двох значень температури: за 40 °С та за 100 °С (ГОСТ 25371-82) або знаходять за таблицями. В'язкісно-температурні властивості олив оцінюють також за кінематичною в'язкістю за низької (0°С та –18°С) температури.

Сезонні моторні оливи не завжди забезпечують належні в'язкісно-температурні властивості, які є достатніми для використання їх протягом року. Якщо забезпечується надійна робота за високої температури, то не завжди легко запустити двигун у зимовий період та навпаки (рис. 3.5, поз. 1, 3).

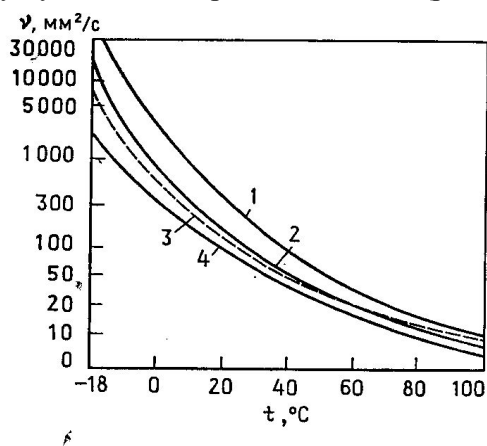


Рис. 3.5. Залежність кінематичної в'язкості (ν , мм²/с) моторних олив від температури (t , °С): 1 – М-10Г₂; 2 – М-8Г₂; 3 – М-6₃/10В; 4 – М-4₃/6В₁.

Створення олив, здатних забезпечити роботу двигунів у різні пори року (тобто всесезонно) – складне завдання. Для досягнення необхідного рівня в'язкісно-температурних властивостей використовують в'язкісні (загущуючі) присадки. Це полімерні сполуки (поміметакрилати, поліізобутілени, сополімери олефінів, стірола з дієнами тощо), які відносно мало змінюють в'язкість олив за низької температури, але значно підвищують її за високої температури (рис. 3.6).

11. Низькотемпературні властивості олив характеризуються значеннями температури застигання. Це температура за якої олива втрачає рухливість, зокрема при нахилі пробірки з оливою під кутом 45 ° рівень рідини не змінюється протягом 1 хв. Температура застигання залежить від вмісту в

оливі парафінових вуглеводнів, їх структури та молекулярної маси. Оливи з температурою застигання до $-10...-15^{\circ}\text{C}$ одержують видаленням парафінів у процесі депарафінації. Для одержання зимових олив з температурою застигання $-25...-30^{\circ}\text{C}$ та нижче, депарафінація не досягає своєї мети і є економічно недоцільною, тому для зниження температури застигання використовують присадки-депресори.

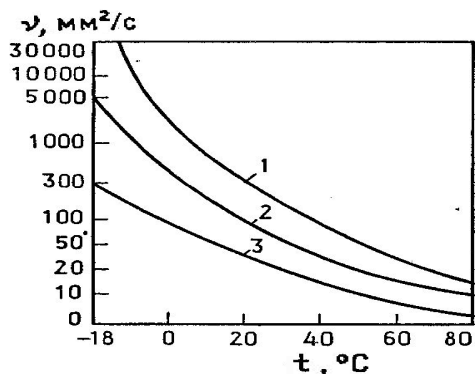


Рис. 3.6. Вплив в'язкісних присадок на в'язкісно-температурну залежність олив: 1 – літня олива; 2 – загущена всесезонна олива; 3 – малов'язка базова основа.

При охолодженні із оливи виділяються кристали парафіну, які створюють каркас, у середині якого знаходиться рідка олива. Депресори на поверхні кристалів парафіну створюють плівки, які запобігають утворенню каркаса, або сприяють агрегації кристалів та зменшенню їх поверхні. Тому олива зберігає текучість навіть за умов більш низьких температур. Ефективні депресори у концентраціях від десятих долей відсотків до 1,5 % здатні знижувати температури застигання олив на $20-25^{\circ}\text{C}$. Оливи з низькою і стабільною температурою застигання та низькою граничною температурою їх прокачування одержують із кращих базових, глибоко депарафінованих олив.

3.2.Класифікація моторних олив

1. Класифікація олив за в'язкістю. Безаварійна робота двигуна значною мірою залежить від в'язкості оливи, підбраної за певного температурного режиму та інших умов експлуатації вузла тертя. Нижній рівень в'язкості вибирається таким, щоби забезпечити легкість запуску двигуна за заданими пусковим моментом та потужності акумулятора навіть за низьких температур оточуючого повітря. З іншого боку, рівень в'язкості повинен забезпечити ефективне змащування вузлів за високих температур. Вибір найбільш придатної для двигуна певного типу і потужності мастильної композиції за значенням її в'язкості і, особливо, за її в'язкісно-температурною

характеристикою здійснюється за міжнародною класифікацією SAE (товариства автомобільних інженерів). За класифікацією SAE використовують значення в'язкості за температур (-18 °C) та 100 °C для олів класу 5W, 10W та 20W і тільки за 100 °C для класів 20, 30, 40 та 5 (табл. 3.1). Класифікація за показниками в'язкості не надає інформації про інші якості олів.

Таблиця 3.1. Класи в'язкості SAE для моторних олів згідно DIN 51 511 і SAE J 300

| Клас в'язкості SAE | Динамічна в'язкість за (-18)°C, МПа·с* | Кінематична в'язкість за 100 °C**, мм ² /с | |
|--------------------|--|---|-------------|
| | | мінімальна | максимальна |
| 5W | До 1250 | 3,8 | - |
| 10W | Від 1253 до 2500 | 4,1 | - |
| 15W*** | Від 2500 до 5000 | 5,6 | - |
| 20W | Від 5000 до 10000 | 5,6 | - |
| 20 | - | 5,6 | Нижче 9,3 |
| 30 | - | 9,3 | Нижче 12,5 |
| 40 | - | 12,5 | Нижче 16,3 |
| 50 | - | 16,3 | Нижче 21,9 |

* Відповідно DIN 51 377. ** Відповідно DIN 51 550. *** В стандарті SAE J 300 наведено у виносці

В'язкість за (-18)°C вимірюють методом ASTM D 2602 або DIN 51 377, в'язкість за 100 °C – за методом DIN 51 550. Удосконалення класифікації в'язкості олів за системою SAE ставить за мету досягнення кращої кореляції з практикою експлуатації олів і мастильних композицій на основі визначення в'язкостей за температур вище 100 °C. Універсальні оливи, які мають покращені в'язкісно-температурні властивості охоплюють одразу декілька окремих класів SAE, тобто олива SAE 10 W-30 має за температури (-18)°C в'язкість оливи 10, а за температури 100 °C – в'язкість оливи SAE 30 (рис. 3.7).

Необхідний індекс в'язкості може бути досягнутий двома методами: а) додаванням присадок, які підвищують цей показник, до високоочищеної оливи, індекс в'язкості якої повинен бути якомога вищий; б) змішуванням базової оливи з синтетичними компонентами з високим індексом в'язкості. Виготовлені таким чином оливи можуть охоплювати два, три або навіть чотири класи. Наприклад, для одержання оливи SAE 10 W-30 методом додаванням присадок, в'язкість базової оливи слід вибирати у нижньої межі для SAE 10 W, а присадки, які вводяться у кількості 3-15 %, підвищать в'язкість до рівня SAE 10 W-30. Межі в'язкості, яких можна досягти за допомогою в'язкісних

додатків, обмежуються високою вартістю полімерів та їх здатністю до деструкції.

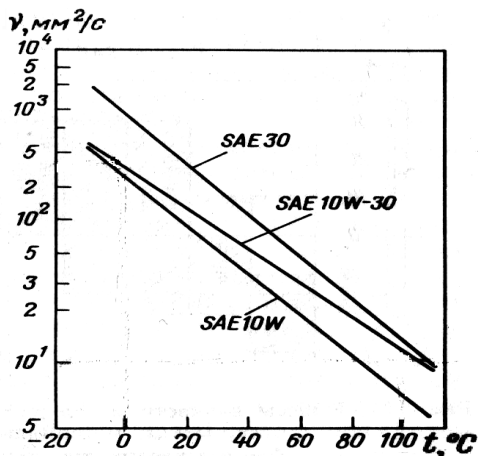


Рис. 3.7. В'язкісно-температурні характеристики оливи однієї групи та універсальних.

Універсальні – всесезонні оливи, які охоплюють декілька окремих класів в'язкості, використовують переважно для легкових автомобілів. Оливу SAE 15 W-50 або 15 W-40 рекомендовано до всесезонного використання в зонах помірного клімату, але взимку, особливо для дизельних двигунів, може виникнути потреба у застосуванні оливи SAE 10 W-4 (рис. 3.8). Енергозберігаючі технології сприяють тенденції використання оливи SAE 10 W-40 і навіть SAE 10 W-30 протягом цілого року. Спеціальні універсальні – всесезонні оливи поступають на ринок з 70-х років XX сторіччя і вагомість їх зростає.

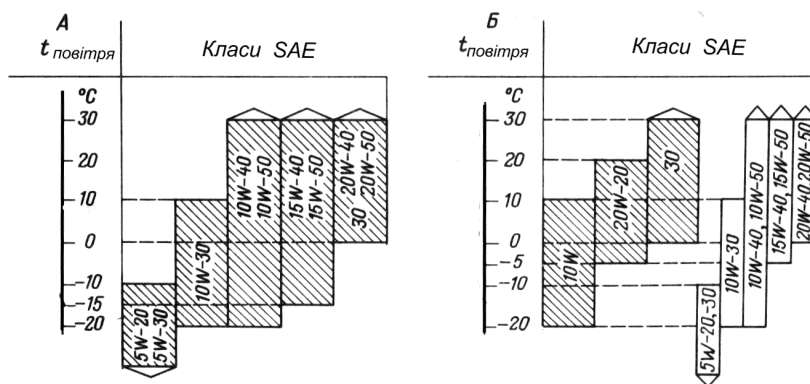


Рис. 3.8. Оптимізований вибір класів в'язкості оливи до легкових автомобілів залежно від температурного режиму (згідно «Даймлер-Бенц», матеріали специфікації VII.78): А – бензинові двигуни; Б – дизельні двигуни.

2. Класифікація олив за експлуатаційними властивостями.

Використання присадок з метою покращення якості моторних олив викликало необхідність у класифікації за показниками їх якості окрім класифікації за в'язкістю. З цією метою організацією API було введено класифікацію олив на два типи: для карбюраторних та дизельних двигунів на принципах їх використання за різних умов роботи. Класифікація моторних олив за рівнем експлуатаційних властивостей і відповідно класифікації двигунів за умовами експлуатації SAE J 183a представлені у табл. 3.2.

Таблиця 3.2. Класифікація моторних олив відповідно до вимог API за даними Інституту нафти (США)

| Клас оливи | Опис |
|---------------------|---|
| S (Service Station) | <i>Оливи для карбюраторних двигунів</i> |
| SA | Базові оливи без присадок, іноді містять антипінну та депресорну присадки (для двигунів, що працюють у легких умовах). |
| SB | Містить невеликі кількості інгібіторів окиснення та протизношувальні присадки. |
| SC | Відповідає вимогам класифікації API 1964 р. стосовно змащування карбюраторних двигунів; містять присадки, які знижують зношування, корозію, високо- та низько-температурні відкладення. |
| SD | Відповідає вимогам класифікації API 1968 р. стосовно змащування карбюраторних двигунів; містять присадки того ж призначення, як і олива класу SC, але більш ефективні |
| SE | Відповідає вимогам класифікації API 1972 р. стосовно змащування карбюраторних двигунів; містять присадки того ж призначення, що і оливи класу SD, але більш ефективні. |
| SF | Відповідає вимогам класифікації API 1980 р. стосовно змащування карбюраторних двигунів; містять присадки того ж призначення, що і оливи класу SE, але які більш ефективно знижують окиснення та зношування. |
| C (Commercial) | <i>Оливи для дизельних двигунів</i> |
| CA | Відповідає вимогам 1940-1950pp. стосовно дизельних двигунів; містять мийні та протизношувальні присадки; задовольняє вимогам специфікації MIL-L-2104A. |

Продовження табл. 3.2.

| | |
|----|---|
| CB | Відповідає вимогам до дизельних двигунів 1949 р. і специфікації MIL-L-2104A; застосовується при використанні палива з підвищеним вмістом сульфуру. |
| CC | Відповідає вимогам до дизельних двигунів 1961 р.; містять присадки, які запобігають корозії та утворенню високо- та низькотемпературних відкладень; задовільняє вимогам специфікації MIL-L-2104B. |
| CD | Відповідає вимогам до дизельних двигунів з наддувом навіть при роботі на високосульфурному паливі; містять присадки, які запобігають утворенню високотемпературних відкладень, протизношувальні та антикорозійні присадки |

Система позначень моторних олів встановлена ГОСТом 17479.1-85 та включає декілька знаків: літеру М (моторна), цифру, яка характеризує клас кінематичної в'язкості та літеру, яка означає належність до групи за експлуатаційними властивостями. Залежно від кінематичної в'язкості оливи поділяють на класи (табл. 3.3). Класи, які позначені дробовими цифрами, вказують, що за в'язкістю за температури -18°C олива відповідає класу, який вказаний у чисельнику, а за в'язкістю за 100°C – класу, що наводиться у знаменнику. Індекс “з” вказує на присутність загущувальної присадки.

Таблиця 3.3. Класи в'язкості моторних олів (ГОСТ 17479.1-85)

| Клас | ν_{100} , мм ² /с | ν_{-18} , мм ² /с | Клас | ν_{100} , мм ² /с | ν_{-18} , мм ² /с |
|----------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 3 _з | $\geq 3,8$ | ≤ 1250 | 3 _з /8 | 7,0-9,5 | ≤ 2500 |
| 4 _з | $\geq 4,1$ | ≤ 2600 | 4 _з /6 | 5,6-7,0 | ≤ 2600 |
| 5 _з | $\geq 5,6$ | ≤ 6000 | 4 _з /8 | 7,0-9,5 | ≤ 2600 |
| 6 _з | $\geq 5,6$ | ≤ 10400 | 4 _з /10 | 9,5-11,5 | ≤ 2600 |
| 6 | 5,6-7,0 | - | 5 _з /10 | 9,5-11,5 | ≤ 6000 |
| 8 | 7,0-9,5 | - | 5 _з /12 | 11,5-13,0 | ≤ 6000 |
| 10 | 9,5-11,5 | - | 5 _з /14 | 13,0-15,0 | ≤ 6000 |
| 12 | 11,5-13,0 | - | 6 _з /10 | 9,5-11,5 | ≤ 10400 |
| 14 | 13,0-15,0 | - | 6 _з /14 | 13,0-15,0 | ≤ 10400 |
| 16 | 15,0-18,0 | - | 6 _з /16 | 15,0-18,0 | ≤ 10400 |
| 20 | 18,0-23,0 | - | | | |

Залежно від рівня експлуатаційних властивостей та галузі використання оливи поділяють на групи (табл. 3.4).

Індекс 1 відноситься до олив для карбюраторних двигунів, а індекс 2 – до олив для дизелів. Універсальні оливи, які призначені для використання як в дизелях, так і в карбюраторних двигунах одного рівня форсування, індексу в позначенні не мають. Універсальні оливи, що належать до різних груп, мають подвійне позначення, в якому перше характеризує якість оливи як дизельної, друге – як карбюраторної.

Таблиця 3.4. Групи моторних олив за призначенням та експлуатаційними властивостями (ГОСТ 17479.1-85)

| Група | Рекомендована галузь використання |
|----------------|--|
| А | Нефорсовані карбюраторні двигуни та дизелі. |
| В ₁ | Малофорсовані карбюраторні двигуни, що працюють в умовах, які сприяють утворенню високотемпературних відкладень та корозії вальниць. |
| В ₂ | Малофорсовані дизелі. |
| В ₁ | Середньофорсовані карбюраторні двигуни, що працюють в умовах, які сприяють окисненню оливи та утворенню будь-яких відкладень. |
| В ₂ | Середньофорсовані двигуни з підвищеними вимогами до антикорозійних, протизношувальних властивостей олив та здатності запобігати утворенню високотемпературних відкладень. |
| Г ₁ | Високофорсовані карбюраторні двигуни, що працюють у важких експлуатаційних умовах, які сприяють окисненню оливи з утворенням всіх видів відкладень, в тому числі і корозійних. |
| Г ₂ | Високофорсовані дизелі без наддува або з помірним наддувом, що працюють в експлуатаційних умовах, які сприяють утворенню високотемпературних відкладень. |
| Д | Високофорсовані дизелі з наддувом, що працюють у важких експлуатаційних умовах, або коли паливо, що використовується, потребує застосування олив високої нейтралізуючої здатності, антикорозійних та протизношувальних властивостей, низької здатності до утворення всіх видів відкладень. |
| Е | Лубрикаторні системи змащування циліндрів двигунів, що працюють на паливі з високим вмістом сірки. |

Приклади позначень моторних олив:

1) М-8-В₁ – моторна олива класу в'язкості 8, призначена для середньофорсованих карбюраторних двигунів (В₁);

2) М-6з/10-В – моторна олива класу в'язкості 6з/10, універсальна для середньофорсованих дизелів та карбюраторних двигунів (В);

3) М-4з/8-В₂Г₁ – моторна олива класу в'язкості 4з/8, призначена для використання у середньофорсованих дизелях (В₂) та високофорсованих карбюраторних двигунах (Г₁).

На практиці часто виникає необхідність вибрати вітчизняну оливу для імпоротної техніки або закордонний продукт для експортної. Незважаючи на різноманіття марок моторних оливок, що випускаються багаточисельними нафтопереробними фірмами, в їх позначеннях є вказівка на клас в'язкості за системою SAE (Американське товариство автомобільних інженерів) та рівень експлуатаційних властивостей за системою API (Американський інститут нафти). Орієнтовну відповідність цих систем з прийнятою у вітчизняній практиці представлено у табл. 3.5.

Рівень експлуатаційних властивостей (групу) оливок визначають за результатами моторних випробувань в одноциліндрових уставах або в двигунах повного розміру, відповідно ГОСТ 17479.1-85.

Таблиця 3.5. Відповідність класів в'язкості та груп моторних оливок за ГОСТ 17479.1-85 та системами SAE та API

| ГОСТ 17479.1-85 | SAE | ГОСТ 17479.1-85 | SAE | ГОСТ 17479.1-85 | API |
|--------------------|-----|--------------------|--------|--------------------|-------|
| 3 _з | 5W | 3 _з /8 | 5W/20 | А | SB |
| 4 _з | 10W | 4 _з /6 | 10W/20 | Б | SC/CA |
| 5 _з | 15W | 4 _з /8 | 10W/20 | Б ₁ | SC |
| 6 _з | 20W | 4 _з /10 | 10W/30 | Б ₂ | CA |
| 6 | 20 | 5 _з /10 | 15W/30 | В | SD/CB |
| 8 | 20 | 5 _з /12 | 15W/30 | В ₁ | SD |
| 10 | 30 | 5 _з /14 | 20W/30 | В ₂ | CB |
| 12 | 30 | 6 _з /10 | 20W/30 | Г | SE/CC |
| 14 | 40 | 6 _з /14 | 20W/40 | Г ₁ | SE |
| 16 | 40 | 6 _з /16 | 20W/40 | Г ₂ | CC |
| 20 | 50 | | | Д | CD |
| | | | | Е | - |
| | | | | - | CE |
| | | | | - | SG |

3.3. Асортимент оливок для карбюраторних двигунів

Карбюраторні двигуни, що використовуються у легкових та вантажних автомобілях, автобусах, мотоциклах, моторолерах, в авіаційній техніці працюють за змінних швидкісних та навантажувальних режимів, що впливає на температуру моторної оливи. Все це передбачає упровадження більш жорстких

вимог до функціональної здатності оливо запобігати утворенню як високотемпературних, так і низькотемпературних відкладень, а також до антиокиснювальних властивостей.

Окиснювальну стабільність моторних оливо забезпечують шляхом додавання низки спеціальних присадок, зокрема: антиокиснювальних, мийних, диспергувальних та протизношувальних до високоякісних базових парафіністичних оливо. Висока антиокиснювальна стабільність необхідна для запобігання зростання в'язкості оливи у перебігу експлуатаційного окиснення та утворення осадів і лаку. Останній формується з продуктів окиснення (смола і асфальтенів), які також можуть викликати прогоряння поршневих кілець.

Сучасні моторні оливи для легкових автомобілів випробовують за температур оливи у картері до 150 °C (VS Sequence-Test III C), у корінних вальницях колінчатого валу за температур до 180 °C та в циліндро-поршневій групі за ще більш високої температури оливи. Якісні моторні оливи повинні характеризуватись високою термічною і термоокисною стабільністю, здатністю запобігати відкладенням та мати достатню протизношувальну ефективність за високих температур.

Моторні оливи повинні виявляти високі диспергувальні властивості за відношенням до утворюваних у перебігу експлуатації низькотемпературних шламів. Цей небажаний процес, пов'язаний з окисненням важких компонентів палива, які контактують з оливою на стінках циліндра та потрапляють потім у картер. Кислоти, метали, їх солі, оксиди сульфуру та нітрогену, кисень та вода, які присутні у картерній оливі, вносять свій вклад у перетворення оливорозчинних продуктів у нерозчинні шляхом окиснення та полімеризації. Утворення значної кількості шламу може призвести до блокування оливопроводів і оливних фільтрів та викликати оливне голодування, що може спричинити безпосередній контакт метал – метал між поверхнями, які труться, і як наслідок, викликати екстремальне зношування. Тому випробування моторних оливо повинні оцінювати і їх здатність до диспергування шламів.

Найбільш вразливою системою двигуна легкових автомобілів з точки зору зношування є механізм газорозподілення. Зношування системи газорозподілення залежить у першу чергу від конструкції двигуна, комбінації металів, а також від складу та функціональних властивостей оливи.

Неухильне підвищення потужності двигунів супроводжувалось зростанням, як ступеня стискання паливних сумішей від 6,5 : 1 до 9 : 1, так і термічного впливу на деталі двигуна і моторну оливу (рис. 3.9). З удосконаленням конструкції двигунів об'єм оливи практично залишився без змін, а витрати оливи у двигуні знизилися. Крім того за останні 50 років в 3-4 рази зріс термін заміни оливи у двигунах. Це стало можливим завдяки

неперервному покращенню функціональних властивостей моторних олив, що дозволило досягти належних експлуатаційних показників, зокрема чистоти поршня, зниженню низькотемпературного шлакоутворення, підвищення термічної стабільності та протизношувальних властивостей.

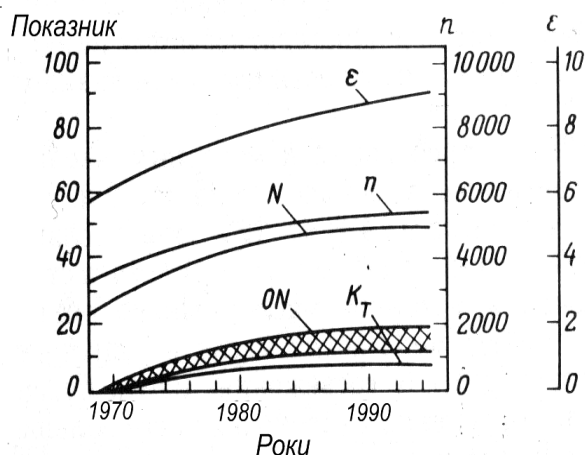


Рис. 3.9. Зміна характеристик двигунів внутрішнього згорання: N – потужність, л·с/л; ON – зростання вимог до октанового числа, %; K_T – зниження витрат палива, %; ϵ – ступінь стиснення; n – номінальна частота обертання (об./хв.).

Зростання кількості дизельних легкових автомобілів супроводжується розробленням спеціальних вимог до цих двигунів стосовно чистоти поршня та протизношувальних властивостей. Саме тому найбільш сучасні оливи для легкових автомобілів повинні задовільняти вимогам олив певних класів (зокрема SE та CC) та відповідати вимогам класифікацій європейських виробників дизелів. Фізико-хімічні властивості товарних моторних олив для легкових автомобілів представлені у табл. 3.6.

Асортимент олив для двигунів внутрішнього згорання включає продукти, які відносяться до груп B_1 та Γ_1 . Вибір оливи, яка відповідала би основним експлуатаційним вимогам, обумовлюється рівнем форсування та умовами експлуатації двигуна.

Оливи групи B_1 (табл.3.7) одержують на базі дистилятних компонентів з додаванням композиції достатньо ефективних присадок, рівень мийно-диспергувальних та антиокиснювальних властивостей яких забезпечує надійну роботу двигунів середнього рівня форсування.

Оливу M-4з/6 B_1 (ACЗ_п-6) (ОСТ 3801370-84) одержують на базі веретенної оливи АУ з додаванням композиції присадок. Введення до складу оливи поліметакрилату забезпечує високий рівень в'язкісно-температурних

властивостей. Використовують у двигунах, що працюють на бензині А-76, як зимову оливу для середньої кліматичної зони та як всесезонну оливу для північної кліматичної зони з температурою холодного запуску до -30°C .

Таблиця 3.6. Типові фізико-хімічні властивості моторних олив для легкових автомобілів

| Показник | Всесезонні оливи | | | Сезонні оливи | |
|---|------------------|------------|------------|---------------|--------|
| | SAE 15W-50 | SAE 10W-40 | SAE 20W-50 | SAE 20W-20 | SAE 30 |
| Густина за 15°C , г/см ³ | 0,884 | 0,878 | 0,900 | 0,905 | 0,910 |
| В'язкість динамічна за $(-18)^{\circ}\text{C}$, Па·с | 4100 | 2250 | 8900 | 6200 | - |
| В'язкість кінематична, мм ² /с: | | | | | |
| за 40°C | 134 | 108 | 159 | 68 | 110 |
| за 100°C | 18 | 16 | 18 | 8,7 | 11,9 |
| Індекс в'язкості | 147 | 154 | 124 | 99 | 95 |
| Сульфатна зольність, % (мас.) | 0,7 | 0,7 | 1,0 | 1,05 | 0,95 |
| Температура застигання, $^{\circ}\text{C}$ | -27 | -30 | -27 | -27 | -24 |

Оливу М-8В₁ (ГОСТ 10541-78) одержують із суміші дистилатного та залишкового компонентів з композицією присадок. Олива є всесезонною для середньофорсованих двигунів легкових та вантажних автомобілів. Використовують у якості зимової оливи для середньофорсованих дизелів з періодичністю заміни до 18 тис. км пробігу.

Оливу М-6з/10В (ОСТ 38013701-84) одержують використовуючи високоякісні базові оливи АСВ-5 або АСВ-6 (з різними температурами застигання) та ефективну композицію присадок. Олива є універсальною всесезонною для середньофорсованих двигунів внутрішнього згорання, що працюють на бензині А-76 та середньофорсованих дизелів усіх типів. Періодичність заміни в автомобільних двигунах до 18 тис. км пробігу, у дизелях – до 500 год.

Оливи групи Г₁ (табл. 3.8) містять високоефективні композиції присадок та призначені для використання у форсованих двигунах (для легкових автомобілів), які працюють на бензині АІ-93.

Оливу М-5_з/10-Г₁ (ТУ 38 1011080-86) одержують на базі індустріальної оливи з додаванням мийно-диспергувальних, антиокиснювальних та загущувальних присадок як імпортного, так і вітчизняного виробництва.

Оливу М-6₃/12-Г₁ (ТУ 38 1011099-86) одержують на базі суміші мало-, середньо- та високов'язкісного компонентів з композицією вітчизняних присадок, які забезпечують підвищення протизношувальних властивостей, виключають пiттiнг штовхачiв, зношування кулачкiв розподiльчого валу.

Таблиця 3.7. Характеристики властивостей олив групи В₁

| Показник | М-4 ₃ /6В ₁ | М-8В ₁ за ГОСТ | М-8В ₁ за ТУ | М-6 ₃ /10В |
|--|--------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| В'язкість кінематична, мм ² /с: <ul style="list-style-type: none"> • за 100 °С • за 0 °С • за -18 °С • за -30 °С | 5,5-6,5 - 1100-2600 ≤ 11000 | 8 ± 0,5 ≤ 1200 - - | 8 ± 0,5 ≤ 1400 - - | 9,5-10,5 - ≤ 9000 - |
| Індекс в'язкості, не менше | 125 | 85 | 85* | 115 |
| Лужне число, мг КОН/г, не менше | 5,5 | 4,0 | 4,0 | 5,5 |
| Зольність сульфатна, %, не більше | 1,3 | 0,95 | 1,3 | 1,3 |
| Мийні властивості за ПЗВ, бали, не більше | 1,0 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| Стабільність за індукційним періодом осадоутворення (ІПО), год. | [*] | ≥ 30 | [*] | [*] |
| Корозійність на платівках із свинцю, г/м ² , не більше | 5 | 10 | 10 | 4 |
| Вміст активних первнів, %, не менше: <ul style="list-style-type: none"> • цинку • фосфору | - - | 0,09 0,09 | - 0,02 | - - |
| Температура, °С: <ul style="list-style-type: none"> • спалаху у відкритому тиглі, не нижче • застигання, не вище | 165 -42 | 200 -25 | 200 -25 | 190 -40/-30** |

Продовження табл. 3.7

| | | | | |
|--|---------------|----------------|----------------|---------------|
| Вміст, %, не більше: механічних домішок води | 0,02 сліди | 0,015 сліди | 0,015 сліди | 0,02 сліди |
| Колір (розведення 15 до 85), од. ЦНТ | [*] | ≤ 7,5 | - | [*] |
| Густина за 20 °С, кг/м ³ , не більше | [*] | 900 | 905 | 890 |
| Моторні випробування | Витримує | | | |
| * за таблицею значень. | | | | |
| ** у чисельнику – на основі АСВ-5, у знаменнику – АСВ-6. | | | | |

Таблиця 3.8. Характеристики властивостей олив групи Г₁

| Показник | М-5 ₃ /10-Г ₁ | М-6 ₃ /12-Г ₁ |
|---|-------------------------------------|-------------------------------------|
| В'язкість кінематична, мм ² /с: • за 100 °С • за -18 °С | 10-11 [*] | ≥ 12 ≤ 10400 |
| В'язкість динамічна за -18 °С, мПа·с, не більше | 2300 | 4500 |
| Індекс в'язкості, не менше | 120 | 115 |
| Лужне число, мг КОН/г, не менше | 5 | 7,5 |
| Зольність сульфатна, %, не більше | 0,9 | 1,3 |
| Вміст, %, не більше: • механічних домішок • води | 0,015 сліди | 0,015 сліди |
| Температура, °С: • спалаху у відкритому тиглі, не нижче • застигання, не вище | 200 -38 | 210 -30 |
| Корозійність на платівках із свинцю, г/м ² , не більше | [*] | Відсутність |
| Стабільність за індукційним періодом осадоутворення (ІПО), год. | [*] | ≥ 30 |
| Колір (розведення 15 до 85), од. ЦНТ | 5,0 | 7,5 |
| Густина за 20 °С, кг/м ³ , не більше | 900 | 900 |
| Вміст активних первнів, %, не менше: • кальцію • цинку | 0,20 0,12 | 0,23 0,10 |
| Моторні випробування | Витримують | |
| * при -15 °С | | |

3.4. Оливи для двотактних двигунів

Двотактні двигуни використовують у мотоциклах, мопедах, для садового інвентарю та у якості підвісних моторів для човнів. Проблеми, що виникають при роботі цих двигунів пов'язані з утворенням відкладень на поршні та свічках запалювання, пригорянням поршневих кілець, передчасним спалахуванням палива, забиванням продувних вікон та корозією. Олива вводиться у двотактний двигун разом з паливом і відповідно потрапляє у камеру згоряння. У перебігу роботи двигуна олива змащує вальниці і циліндри та згоряє разом з паливом. Оскільки процес змащування є однократним, тому до оливок не висуваються особливі вимоги з точки зору їх як в'язкісно-температурних характеристик, так і антиокиснювальних властивостей.

Здатність оливок для двотактних двигунів до забивання продувних вікон та утворення відкладень у камері згоряння залежить від типу базової оливи і типу мийних присадок. Нафтенові оливи селективного очищення мають меншу здатність до утворення відкладень, ніж парафінові; зростання в'язкості оливи збільшує небезпеку забивання продувних вікон. Металовмісні детергенти можуть збільшувати кількість відкладень, тоді як беззольні детергенти, навпаки, запобігають їх утворенню. Забивання продувних вікон зростає із збільшенням вмісту оливи у паливно-оливній суміші. Вона може бути зменшена застосуванням окремої оливної системи, де живлення оливою здійснюється відповідно до навантаження двигуна.

У двотактних двигунах часто спостерігається замаслювання свічок запалювання та передчасне спалахування палива. Цим небажаним явищем можна запобігти додаванням до оливи беззольних або малозольних детергентів. Димність можна знизити зменшенням концентрації оливи у паливі (рис. 3.10). Співвідношення олива : паливо постійно зменшується і наближується у наш час до 1 : 100. Попереднє розчинення оливи у петролейному етері сприяє кращому змішуванню її з паливом. Оливи, які відповідають класифікації TC-W (США), містять беззольні детергентні присадки. Фізико-хімічні властивості оливок до двотактних двигунів наведені у табл. 3.9.

3.5. Оливи для дизелів

1. Оливи прямого змащувального призначення. Дизельні двигуни відрізняються від інших двигунів внутрішнього згоряння більшою різноманітністю типів, конструкцій, способів сумішоутворення, призначенням та умовами експлуатації. Тому асортимент дизельних оливок складається з продуктів, що значно різняться за вимогами, які до них висуваються, та експлуатаційними властивостями і охоплюють всі групи від А до Е.

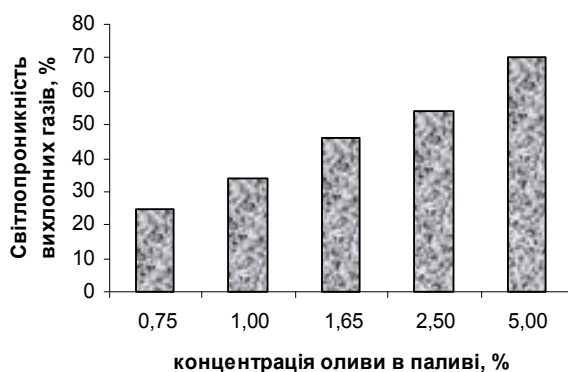


Рис. 3.10. Залежність димлення двотактних двигунів від концентрації оливи у паливі.

Таблиця 3.9. Фізико-хімічні властивості оливи до двотактних двигунів

| Показник | Оливи, попередньо не розчинні (SAE 40) | Оливи, що попередньо розчинні у петролейному етері BIS-TC-W | |
|---|--|---|-------|
| | | | |
| Густина за 15 °С, г/см ³ | 0,893 | 0,878 | 0,864 |
| В'язкість за 100°С, мм ² /с | 13,5 | 6,8 | 6,5 |
| Температура, °С*: | | | |
| • спалаху | 255 | 103 | 55 |
| • застигання | -21 | -27 | -42 |
| Сульфатна зольність, % (мас.) | 0,27 | 0,22 | 0 |
| *Для нерозчинних оливи визначають за методом DIN 51 376, а для попередньо розчинних – за методом DIN 51 758 та DIN 51 755 | | | |

Особливістю моторних дизельних оливи є високий рівень вимог до мийних та антикорозійних властивостей. Накопичення забруднень у двигуні збільшує абразивний вплив. Корозійне зношування залежить від вмісту сульфуру в паливі, що призводить до утворення корозійно-активних сульфурвмісних кислот. Специфічні високотемпературні впливи у поршневій зоні дизельного двигуна потребують використання мийних присадок, які здатні запобігти зростанню лако- та нагароутворенню. Це особливо відноситься до оливи групи CD. Критерієм оцінки мийних властивостей оливи є чистота поршня

До оливи дизельних двигунів потрапляє більше твердих продуктів згоряння, ніж у карбюраторні двигуни. Це особливо характерно для автобусів, легкових автомобілів, у двигунах яких відбувається інтенсивне утворення

відкладень. Цю тенденцію можливо знизити, якщо застосовувати сучасні універсальні моторні оливи з високими диспергувальними властивостями. Такі оливи відповідають вимогам класів CC та SE або CD і SE. Проте терміни заміни оливи у двигунах міських автобусів, де накопичується багато забруднень, повинні бути меншими, ніж у двигунах міжміських автобусів. Фізико-хімічні показники властивостей олив, які слугують контролю працездатності олив наведені в табл. 3.10.

Таблиця 3.10. Перелік показників властивостей моторних олив, які контролюються

| Показник | Метод досліджень за DIN |
|---|-------------------------|
| Вязкість, мм ² /с: | |
| • за 40 °С | 51 366 |
| • за 100 °С | 51 366 |
| Температура спалаху, °С | 51 376 |
| Лужне число, мг КОН/г | Е 55 |
| Механічні домішки, % (мас.) | 51 365 Е |
| Вміст, % (мас.) | |
| • води | 51 582 |
| • феруму | 51 397 ТІ Е |
| • силіцію | (ААS)* |
| • інших металів | (ААS)* |
| * За даними атомно-адсорбційного методу аналізу | |

Високоякісні дизельні моторні оливи із збільшеним терміном заміни повинні задовольняти вимогам класу CD/SE або CD, тобто мати достатній запас антиокиснювальних та диспергувальних властивостей, а також лужності. Типові показники фізико-хімічних властивостей товарних моторних олив представлені у табл. 3.11.

Найважливіші ознаки, які визначають вибір марки оливи – тип та призначення дизеля, рівень його форсування, жорсткість умов експлуатації та якість палива, що використовується. Допущені до використання марки олив, регламент обслуговування змащувальної системи, термін заміни оливи наведені в інструкціях з експлуатації дизелів. Основою дизельних олив є дистилатні, залишкові або компаундові базові оливи селективної очистки, що одержуються з малосірчистих або сірчистих нафт. До всіх дизельних олив додають багатофункціональні присадки або композиції присадок.

Асортимент олив групи А (табл. 3.12) складається з трьох марок, які використовуються за відносно м'яких експлуатаційних умов.

Таблиця 3.11. Фізико-хімічні властивості товарних моторних олив

| Показник | Сезонні оливи SAE 30 | | Всесезонні оливи 15W-40 | |
|---|-------------------------|-------------------|----------------------------|---------------|
| | CC/SE | CD/SE | CD | CD/SE |
| Густина за 15 °С, г/см ³ | 0,892 | 0,897 | 0,900 | 0,888 |
| Температура, °С: | | | | |
| • спалаху | 230 | 235 | 220 | 215 |
| • застигання | -24 | -24 | -33 | -33 |
| В'язкість динамічна за (-18)°С, Па·с | - | - | 4300 | 4100 |
| В'язкість кінематична, мм ² /с | | | | |
| • за 40°С, | 106 | 106 | 106 | 106 |
| • за 100°С | 11,5 | 12 | 13,7 | 14,7 |
| Індекс в'язкості | 96 | 103 | 143 | 143 |
| Лужне число, мг КОН/г | 8 | 12 | 17 | 14 |
| Сульфатна зольність, % (мас.) | 0,95 | 1,4 | 1,7 | 1,3 |
| Склад золи | Ca, Zn | Ba, Ca, Mg, Zn | Ca, Zn | Ca, Mg, Zn |

Олива МС-20п (ТУ 38 101265-72) одержують додаванням присадки ЦІАТІМ-339 до остаточної базової оливи із малосірчистої нафти. Використовують у судових та тепловозних дизелях типу 12ЧН18/20, що експлуатуються на малосірчистому паливі.

Оливу МТ-16п (ГОСТ 6360-83) одержують із сірчистих нафт, містить багатофункціональну присадку ЦІАТІМ-339 та депресорну присадку АзНІД-ЦІАТІМ-1. Використовують для змащування транспортних дизелів без наддуву типу В-2, двигунів тепловозів, будівельних та дорожніх машин.

Оливи групи Б₂ (табл. 3.13) виготовляються з сірчистих та малосірчистих нафт з додаванням композиції присадок. Їх використовують в автотракторних, транспортних, судових, тепловозних та стаціонарних дизелях, які експлуатуються на паливі з малим вмістом сірки.

Оливу МТ-8п (ТУ 38 101277-85) одержують компаундуванням дистильного та остаточного компонентів з композицією присадок. Призначене для змащування двигунів та трансмісій транспортних машин у зимовий період.

Олива МТЗ-10п (ГОСТ 25770-83) готують на основі малов'язкого оливного дистилляту з нормованим фракційним складом шляхом загушення полімерною в'язкою присадкою, містить композицію присадок.

Використовують у транспортних дизелях переважно у зимовий період, за легких експлуатаційних умов можливо використовувати всесезонно.

Таблиця 3.12. Характеристики властивостей олив групи А*

| Показник | М-20А | МС-20п | МТ-16п (з присадкою ЦІАТІМ-339) |
|---|-------------|---------|---------------------------------|
| В'язкість кінематична за 100 °С, мм ² /с: | ≥ 20,0 | ≥ 20,0 | 15,5-16,5 |
| Індекс в'язкості, не менше | 85 | 80 | 85 |
| Лужне число, мг КОН/г, не менше | - | 0,9 | 0,9 |
| Зольність, % | ≥ 0,003 | ≥ 0,24 | 0,25-0,55 |
| Корозійність на платівках із свинцю, г/м ² , не більше | 15 | 10 | 6,0 |
| Температура, °С: | | | |
| • спалаху у закритому тиглі, не нижче | 225 | 225 | 230** |
| • застигання, не вище | -15 | -18 | -25 |
| Ступінь чистоти, мг/100 г | - | - | ≤ 400 |
| Вміст, %, не більше: | | | |
| • механічних домішок | відсутність | ≤ 0,010 | ≤ 0,015 |
| • води | відсутність | сліди | сліди |
| Колір (розведення 15 до 85), од. ЦНТ | 7 | - | 7 |
| Густина за 20 °С, кг/м ³ , не більше | 898 | 900 | 905 |
| * для оливи М-20А нормуються також: коксуємість ≤ 0,4, вміст сульфуру ≤ 1 %, кислотне число ≤ 0,05 мг КОН/г; для оливи МС-20п – вміст барію ≥ 0,14 %; для оливи МТ-16п визначають змащувальні властивості за показниками плями зношування за 200 Н, d _{зн} , мм. | | | |
| ** у відкритому тиглі. | | | |

Оливу МТ-16п (ГОСТ 6360-83) одержують з малосірчистих нафт; містить присадки ПМС та МНІП-22к, а також депресорну та протипінну присадки. Використовують для змащування транспортних дизелів типу В-2.

Оливу М-20Бп (ТУ 38 101593-75) одержують додаванням до остаточної оливи з малосірчистих нафт композиції присадок ЦІАТІМ-339, ПМСя, ДФ-1 та ПМС-200А. Використовують для змащування судових двигунів типу

12ЧН18/20 та ЧН16/17 під час їх експлуатації на паливі з малим вмістом сульфуру.

Таблиця 3.13. Характеристики властивостей олив групи Б₂

| Показник | МТ-8п* | МТЗ-10п* | Дп-11у* | М-12Б | М-14Б | М-20Бп | МТ-16п** |
|---|-------------------|------------|------------|---------------|---------------|--------------|--------------|
| В'язкість кінематична за 100 °С, мм ² /с: | 8,0-9,0 | 9,5-10,5 | 10,0±1,0 | 12,0±0,5 | 14,0±0,5 | 19,5-21,5 | 15,5-16,5 |
| Індекс в'язкості, не менше | 90 | 125 | 65 | 85 | 85 | 85 | 85 |
| Лужне число, мг КОН/г, не менше | 2,0 | 3,5 | 4,8 | - | - | 2,7 | 4,0 |
| Зольність, % • без присадки • з додатками | 0,005 0,4-0,75 | - ≤1,15 | - ≥1,15 | 0,005 ≥1,0 | 0,005 ≥1,0 | - ≤0,9*** | - 0,6-1,0 |
| Коксуємість (без присадки), %, не більше | 0,30 | - | 0,15 | 0,30 | 0,40 | - | - |
| Кислотне число (без присадки), мг КОН/г, не більше | 0,01 | - | 0,07 | 0,05 | 0,05 | - | - |
| Мийні властивості за ПЗВ, бали, не більше | 1,0 | - | 0,5 | - | - | 3,5 | 1,0 |
| Корозійність на платівках із свинцю, г/м ² , не більше | 5,0 | 5,0 | 30 | 8 | 8 | 10 | 5 |
| Термоокиснювальна стабільність за 250 °С, хв., не менше | 60 | - | 45 | - | - | 90 | - |
| Температура, °С: • спалаху у відкритому тиглі, не нижче • застигання, не вище | 180 -30 | 165 -43 | 210 -20 | 200 -15 | 200 -15 | 220 -15 | 210 -25 |
| Вміст механічних домішок %, не більше: • без присадки • з додатками | Відс 0,015 | - 0,025 | - 0,025 | Відс 0,015 | Відс 0,015 | - 0,015 | - 0,015 |

Продовження табл. 3.13

| | | | | | | | |
|--|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Вміст води | сліди | | | | | | |
| Колір (розведення 15 до 85), од. ЦНТ | 8,0 | 4,0 | - | 7,0 | 7,0 | 4,5 | 7,0 |
| Густина за 20 °С, кг/м ³ , не більше | 900 | 900 | 903 | 905 | 910 | 902 | 905 |
| *нормується також: для оливи МТ-8п індекс задиру ≥ 35 ; для оливи МТЗ-10п вміст кальцію $\geq 0,2\%$; для оливи Дп-11у вміст барію $\geq 0,6\%$; ** з додатками ПМС та МНПП-22к. *** зольність сульфатна. | | | | | | | |

Оливи групи В₂ (табл. 3.14; 3.15) виробляють з сірчистих та малосірчистих нафт; містять композиції присадки. Використовують їх в автотранспортних двигунах, а також тепловозних, стаціонарних та транспортних дизелях середнього рівня форсування, які експлуатуються на дистилатних дизельних паливах з невеликим вмістом сірки.

Таблиця 3.14. Характеристики властивостей олив групи В₂ для стаціонарних судових та транспортних дизелів

| Показник | М-10В ₂ С | М-14В ₂ | М-20 В ₂ Ф | М-14В ₂₃ | М20В ₂ | М-16В ₂ | М-16ХП-3 |
|---|----------------------|--------------------|--------------------------|---------------------|-------------------|--------------------|-----------|
| В'язкість кінематична за 100 °С, мм ² /с | 11,0-12,0 | 13,5-14,5 | 19,0-22,0 | 13,0-15,0 | 18,0-22,0 | 16±1 | 15,5-16,5 |
| Індекс в'язкості, не менше | 83 | 85 | 90 | 100 | 90 | 80 | 90 |
| Лужне число, мг КОН/г, не менше | 3,5 | 4,8 | 2,8 | 6,0 | 3,5 | 3,5 | 4,0 |
| Зольність сульфатна, % | ≤1,0 | ≤1,2 | ≤0,65 | ≤1,3 | ≤1,3 | ≥0,6 | ≤1,25 |
| Термоокиснювальна стабільність за 250°С, хв, не менше | - | - | - | 55 | 80 | 60 | 100 |
| Мийний потенціал, % | [*] | [*] | [*] | ≥ 35 | - | - | ≥ 80 |
| Стабільність за індукційним періодом осадоутворення (ІПО), год. | [*] | ≥ 50 | [*] | - | - | - | ≥ 45 |

Продовження табл. 3.14

| | | | | | | | |
|---|-------------|-------|------|-------------|-------|-------|-------|
| Корозійність на платівках із свинцю, г/м ² , не більше | відсутність | | 10 | відсутність | | 5 | 9 |
| Вміст активних первнів, %, не менше: | | | | | | | |
| • кальцію | 0,19 | 0,15 | 0,08 | 0,16 | 0,08 | - | - |
| • цинку | 0,05 | 0,045 | - | 0,09 | 0,05 | - | - |
| • барію | - | 0,13 | 0,07 | - | 0,25 | - | 0,60 |
| • фосфору | 0,05 | 0,04 | 0,03 | - | - | - | - |
| Температура, °С: | | | | | | | |
| • спалаху у відкритому тиглі, не нижче | 210 | 210 | 230 | 220 | 235 | 200 | 225 |
| • застигання, не вище | -15 | -12 | -15 | -30 | -15 | -15 | -25 |
| Ступінь чистоти, мг/100 г, не більше | - | 600 | [*] | - | 200 | - | 320 |
| Вміст, %, не більше: механічних домішок | 0,01 | 0,02 | 0,01 | 0,015 | 0,015 | 0,025 | 0,013 |
| Вміст, %, води | сліди | | | | | | |
| Колір (розведення 15 до 85), од. ЦНТ | [*] | [*] | [*] | 7,5 | 7,5 | 6,0 | 6,0 |
| Густина за 20 °С, кг/м ³ , не більше | 905 | [*] | [*] | 905 | 910 | - | 905 |
| *показник не нормується; визначення обов'язкове. | | | | | | | |

Олива М-10В₂С (ГОСТ 12337-84) містить суміш дистилятного та остаточного компонентів, що одержуються з сірчистих або малосірчистих нафт, та композиції присадок. Використовують у головних та допоміжних трункових дизелях морських та річних суден, дизель-генераторах, автотракторних дизелях типу СМД-14, А-41, Д-50 тощо, а також у циркуляційних системах крейцкопфних судових дизелів типу ДКРН 50/110, ДКРН 74/160, ДКРН 62/140, ДКРН 84/180.

Оливу М-14В₂ (ГОСТ 12337-84) одержують змішуванням дистилятного та остаточного компонентів, що вироблені з сірчистих нафт, з композицією присадок. Використовують для змащування двох- та чотирьохтактних тепловозних та судових дизелів трункового типу при їх експлуатації на паливі, яке містить до 0,5 % сульфуру, а також у дизелях типу ЧН21/21, що встановлені на автомобілях БелАЗ.

Таблиця 3.15. Характеристики властивостей оливо групи В₂ для автотракторних дизелів та оливо для газомотокомпресорів

| Показник | М-8В ₂ | М-10В ₂ | М-12В _у | МГД-14М |
|---|-------------------|--------------------|--------------------|-----------|
| В'язкість кінематична за 100 °С, мм ² /с | 8±0,5 | 11±0,5 | 11±1,0 | 13,5-15,5 |
| Індекс в'язкості, не менше | 85 | 85 | 65 | 90 |
| Лужне число, мг КОН/г | ≥3,5 | ≥3,5 | ≥5,3 | ≤ 2,0 |
| Зольність сульфатна, %, не більше | ≤ 1,3 | ≤ 1,3 | 1,0-1,3 | ≤ 0,2 |
| Мийні властивості за ПЗВ, бали, не більше | 1,0 | 1,0 | 0,5 | 0,5 |
| Термоокиснювальна стабільність за 250 °С, хв., не менше | 50 | 80 | 45 | - |
| Стабільність за індукційним періодом осадоутворення (ІПО), год. | 30 | 30 | - | 35 |
| Корозійність на платівках із свинцю, г/м ² , не більше | 10 | 10 | 25 | 10 |
| Вміст активних первнів, %, не менше: | | | | |
| • кальцію | 0,08 | 0,08 | - | - |
| • цинку | 0,05 | 0,05 | - | - |
| • барію | 0,18 | 0,18 | 0,70 | - |
| • фосфору | 0,05 | 0,05 | - | - |
| Температура, °С: | | | | |
| •спалаху у відкритому тиглі, не нижче | 200 | 205 | 205 | 215 |
| •застигання, не вище | -25 | -15 | -15 | -15 |
| Ступінь чистоти, мг/100 г, не більше | 500 | 500 | 400 | 400 |
| Вміст, %, не більше: | | | | |
| • механічних домішок | 0,015 | 0,015 | 0,020 | 0,015 |
| • води | сліди | сліди | сліди | сліди |
| Колір (розведення 15 до 85), од. ЦНТ | 4,5 | 4,5 | 7,0 | 4,0 |
| Густина за 20 °С, кг/м ³ , не більше | 905 | 905 | 905 | - |

Олива М-20В₂Ф (ГЛСТ 12337-84) містить остаточну базову оливу, яка одержана із сірчистих нафт, та спеціальної композиції присадок. Олива призначена для змащування судових дизелів типів 12ЧН18/20 та ЧН16/17, які мають підвищений ступінь форсування або експлуатуються зі значно збільшеними термінами заміни оливи; не містить дитіофосфатів цинку.

Олива М-16ІХП-3 (ГОСТ 25770-83) виготовляється із суміші дистилатного та остаточного компонентів, вироблених із сірчистих нафт; містить композицію присадок. Використовують для змащування форсованих транспортних дизелів з наддувом.

Оливи М-8В₂ та М-10В₂ (ГОСТ 8581-78) одержують змішуванням дистилатного та остаточного компонентів, які одержані із сірчистих нафт, с композицією присадок. Призначені для змащування автотракторних дизелів без наддува типу СМД-14, А-41, Д-50, Д-37М, Д-65 тощо відповідно під час експлуатації їх взимку та влітку.

Оливу МГД-14М (ТУ 38 101930-83) виробляють із сірчистих нафт, містить спеціальну композицію присадок. Призначена для змащування двигуна та компресорної частини газомотокомпресорів типу 8ГК, 8ГКМ, 10ГКМ, 10ГКН та аналогічним до них під час роботи на природному газі. Використовують в циркуляційній мастильній та лубрикаторній системах.

Оливи групи Г₂ (табл. 3.16, 3.17) виробляють з сірчистих та малосірчистих нафт з додаванням композиції присадки. Використовують їх в автотракторних дизелях без наддува та з наддувом, а також у судових та тепловозних дизелях з підвищеним рівнем форсування. Необхідні для оливої цієї групи підвищення температурних меж працездатності, мийно-диспергувальних, антиокиснювальних, нейтралізуючих та протизношувальних властивостей досягаються за рахунок використання більш ефективних присадок та їх більшим вмістом у оліві. Дизелі, що змащуються олівами групи Г₂, експлуатують на дистилатних паливах із вмістом сульфуру до 0,5%.

Таблиця 3.16. Характеристики властивостей оливої групи Г₂ для судових та тепловозних дизелів

[*] – Показник не нормується. Визначення обов'язкове

| Показник | М-10Г ₂ ЦС | М-14Г ₂ ЦС | М-16Г ₂ ЦС | М-14Г ₂ | М-14Г ₂ * | М-12Г ₂ |
|--|-----------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------|----------------------|--------------------|
| В'язкість кінематична за 100 °С, мм ² /с: | 10,0-11,0 | 13,5-15,0 | 15,5-17,0 | 13,5-14,5 | 13,5-14,5 | ≥ 20,0 |

Продовження табл. 3.16

| | | | | | | |
|---|-------------|------------|------------|------------|-----------|------------|
| Індекс в'язкості, не менше | 92 | 92 | 92 | 90 | 90 | 85 |
| Лужне число, мгКОН/г, | $\geq 9,0$ | $\geq 9,0$ | $\geq 9,0$ | $\geq 7,0$ | 5,9-6,6 | $\geq 9,0$ |
| Зольність сульфатна, % | $\leq 1,5$ | $\leq 1,5$ | $\leq 1,5$ | $\leq 1,3$ | 1,60-1,75 | $\leq 1,9$ |
| Стабільність за індукційним періодом осадоутворення (ІПО), год. | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| Корозійність на платівках із свинцю, г/м ² , не більше | Відсутність | | | | | |
| Мийний потенціал за 250 °С, % | [*] | [*] | [*] | [*] | [*] | [*] |
| Емульсування водою, см ³ , не більше | 0,3 | 0,5 | 0,5 | - | - | - |
| Змашувальні властивості: I _{зн} , не менше | 34 | 34 | [*] | [*] | 37 | [*] |
| P _к , Н | [*] | [*] | [*] | [*] | [*] | [*] |
| d _{зн} при 196 Н, мм | [*] | [*] | [*] | [*] | [*] | [*] |
| Вміст активних первнів, %, не менше: | | | | | | |
| кальцію | 0,28 | 0,280 | 0,280 | 0,230 | - | 0,360 |
| цинку | 0,045 | 0,045 | 0,045 | 0,045 | 0,050 | 0,050 |
| фосфору | 0,04 | 0,040 | 0,040 | 0,040 | 0,050 | 0,050 |

Продовження табл. 3.16

| | | | | | | |
|---|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Температура, °С: • спалаху у відкритому тиглі, не нижче • застигання, не вище | 210 -10 | 215 -10 | 220 -10 | 220 -12 | 220 -10 | 235 -15 |
| Ступінь чистоти, мг/100 г, не більше | 600 | 600 | 600 | 600 | 100 | 400 |
| Вміст механічних домішок, %, не більше: | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,02 |
| Вміст води | сліди | | | | | |
| Кислотне число (без присадки), мг КОН/г, не більше | - | 0,07 | 0,05 | 0,05 | - | - |
| Колір (розведення 15 до 85) од. ЦНТ | 4,0 | 4,0 | 4,0 | 4,0 | [*] | [*] |
| Густина за 20 °С, кг/м ³ , не більше | 910 | 910 | 910 | [*] | 910 | 905 |
| * Для оливи М-14ГБ* нормовано: вміст барію $\geq 0,85\%$ та натрію $\leq 0,0025\%$; Температура топлення золи не нижче 810 °С; I_{zn} – індекс зношування; d_{zn} – діаметр плями зношування; P_k – навантаження критичне, Н | | | | | | |

Оливи М-10Г₂ЦС, М-14Г₂ЦС, М-16Г₂ЦС (ГОСТ 12337-84) містять суміш дистильованого та остаточного компонентів, що виробляються із сірчистих нафт та композиції ефективних присадок. Призначені для змащування головних та допоміжних трункових дизелів судів морського транспортного, промислового та річного флоту.

Таблиця 3.17. Характеристики властивостей олив групи Г₂ для автотракторних дизелів

| Показник | М-8Г ₂ | М-10Г ₂ | М-8Г _{2К*} | М-10Г _{2К*} |
|--|-------------------|--------------------|---------------------|----------------------|
| В'язкість кінематична за 100 °С, мм ² /с | 8 ± 0,5 | 11 ± 0,5 | 8 ± 0,5 | 11 ± 0,5 |
| Індекс в'язкості, не менше | 85 | 85 | 90/95 | 85/95 |
| Лужне число, мг КОН/г, не менше | 6,0 | 6,0 | 6,0 | 6,0 |
| Зольність сульфатна, %, не більше | 1,65 | 1,65 | 1,15 | 1,15 |
| Мийні властивості за ПЗВ, бали, не більше | 1,0 | 1,0 | 0,5 | 0,5 |
| Термоокиснювальна стабільність за 250 °С, хв., не менше | 60 | 90 | 60/65 | 60/65 |
| Стабільність за індукційним періодом осадоутворення (ІПО), год., не менше | 35 | 40 | 35 | 50 |
| Корозійність на платівках із свинцю, г/м ² , не більше | 20 | 20 | Відсутність | |
| Вміст активних первнів, %, не менше: | | | | |
| • кальцію | 0,15 | 0,15 | 0,19 | 0,19 |
| • цинку | 0,06 | 0,06 | 0,05 | 0,05 |
| • барію | 0,45 | 0,45 | - | - |
| • фосфору | 0,06 | 0,06 | 0,05 | 0,05 |
| Температура, °С: | | | | |
| • спалаху у відкритому тиглі, не нижче | 200 | 205 | 200/210 | 205/220 |
| • застигання, не вище | -25 | -15 | -30 | -15/-18 |
| Ступінь чистоти, мг/100 г, не більше | 500 | 500 | 500/450 | 500/450 |
| Вміст, %, не більше: | | | | |
| • механічних домішок | 0,015 | 0,015 | 0,015 | 0,015 |
| • води | сліди | сліди | сліди | сліди |
| Колір (розведення 15 до 85), од. ЦНТ | 4,5 | 5,0 | 4,0/3,0 | 4,0/3,0 |
| Густина за 20 °С, кг/м ³ , не більше | 905 | 905 | 905 | 905/900 |
| *в чисельнику – показники для оливи першої категорії якості, у знаменнику – вищої. | | | | |

Олива М-14Г₂ (ГОСТ 12337-84) містить суміш дистилатного та остаточного компонентів, вироблених із сірчистих нафт, та композиції ефективних присадок. Призначена для змащування тепловозних дизелів типу ЧН26/26 під час роботи на паливі із вмістом сульфуру до 0,5 %.

Олива М-20Г₂ (ГОСТ 12337-84) готують змішуванням остаточного базової оливи з композицією присадок. Призначена для змащування судових дизелів типу ДН23/2х30.

Оливи М-8Г_{2к} та М-10Г_{2к} (ГОСТ 8581-78) одержують аналогічно оливам М-8Г₂ та М-10Г₂, але з іншими, більш ефективними присадками. Оливи М-8Г_{2к} та М-10Г_{2к} використовують відповідно для експлуатації взимку та влітку двигунів автомобілів КамАЗ, «Магірус-Дойц», автобусів «Ікарус», а також усіх автотракторних дизелях, для яких використовуються оливи М-8Г₂ та М-10Г₂.

Оливи групи Д (табл. 3.18, 3.19) виробляють із сірчистих нафт. До складу цих олив входять ефективні присадки у таких концентраціях, які забезпечують високий рівень експлуатаційних показників, а отже і тривалу працездатність найбільш форсованих двигунів в особливо важких експлуатаційних умовах, зокрема під час використання палив з підвищеним вмістом сірки.

Оливи М-10ДЦЛ20, М-14ДЦЛ20, М-14ДЦЛ30 (ГОСТ 12337-84) містять суміш дистилатного та остаточного компонентів, що виробляються із сірчистих нафт, і композиції присадок. Використовують для змащування трункових судових дизелів з циркуляційною або комбінованою мастильною системою. Оливи М-10ДЦЛ20 і М-14ДЦЛ20, використовують при роботі на важких паливах з вмістом сульфуру від 2,5 % до 3,0 %, олива М-14ДЦЛ30 – при більшому вмісті сульфуру. Оливи мають високу вологостійкість та малу емульсоємність з водою.

Олива М-16ДР (ТУ 38 401642-87) містить суміш дистилатного та остаточного компонентів, які одержують із сірчистих нафт, та композиції присадок, що надають оливі працездатність протягом тривалого часу. Призначена для змащування судових дизелів типу Чн26/26, ДН23/30 та ЧН30/38 під час їх експлуатації на дистилатному дизельному паливі із вмістом сульфуру до 0,5 %. Замінює у наведених дизелях оливи М-14В₂ та М-14ГБ.

Олива М-8ДМ (ТУ 101962-85) містить суміш дистилатного та остаточного компонентів, які одержують із сірчистих нафт, та композиції присадок. Призначена для експлуатації взимку автотракторних двигунів з наддувом, що мають високий ступінь форсування та працюють у важких умовах.

Оливи групи Е (табл. 3.20) одержують з використанням базових олив з сірчистих нафт. Властивості олив групи Е специфічні. Вони відрізняються високою нейтралізуючою здатністю, міцністю змащувальної плівки за високих

температур, розтікаються на гарячих металевих поверхнях, мають високі протизношувальні властивості.

Таблиця 3.18. Характеристики властивостей олив групи Д для автотракторних дизелів

| Показник | М-8ДМ | М-10ДМ |
|---|-------------|--------|
| В'язкість кінематична за 100 °С, мм ² /с | 8,0-8,5 | ≥11,0 |
| Індекс в'язкості, не менше | 102 | 90 |
| Лужне число, мг КОН/г, не менше | 8,5 | 8,2 |
| Зольність сульфатна, %, не більше | 1,5 | 1,5 |
| Мийні властивості за ПЗВ, бали, не більше | 0,5 | - |
| Стабільність за індукційним періодом осадоутворення (ІПО), год., не менше | 35 | 60 |
| Корозійність на пластинах із свинцю, г/м ² , не більше | Відсутність | |
| Температура, °С: | | |
| • спалаху у відкритому тиглі, не нижче | 195 | 210 |
| • застигання, не вище | -30 | -15 |
| Вміст, %, не більше: | | |
| • механічних домішок | 0,02 | 0,025 |
| • води | сліди | сліди |
| Колір (розведення 15 до 85), од. ЦНТ | 3,5 | 3,5 |
| Густина за 20 °С, кг/м ³ , не більше | 890 | 905 |

Таблиця 3.19. Характеристики властивостей олив групи Д для судових дизелів
[*] – Показник не нормується. Визначення обов'язкове

| Показник | М-16ДР | М-10ДЦЛ20 | М-14ДЦЛ20 | М-14ДЦЛ30 |
|---|-----------|-----------|-----------|-----------|
| В'язкість кінематична за 100 °С, мм ² /с | 15,5-16,5 | 10,0-11,0 | 13,5-15,0 | 13,5-15,0 |
| Індекс в'язкості, не менше | 90 | 62 | 92 | 92 |
| Лужне число, мг КОН/г, не менше | 10,0 | 18,0 | 18,0 | 27,0 |
| Зольність сульфатна, %, не більше | 1,85 | 3,0 | 3,0 | 4,6 |
| Стабільність за індукційним періодом осадоутворення (ІПО), год., не менше | 50 | 50 | 50 | 50 |

Продовження табл. 3.19

| | | | | |
|---|-------------|-------|-------|-------|
| Корозійність на пластинах із свинцю, г/м ² , не більше | Відсутність | | | |
| Мийний потенціал за 250 °С, % | [*] | [*] | [*] | [*] |
| Вимивання додатків водою: зниження, %, не більше: | | | | |
| • лужного числа | [*] | 15 | 15 | 15 |
| • зольності | [*] | 18 | 18 | 18 |
| Емульсування водою, см ³ , не більше | [*] | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Змащувальні властивості: | | | | |
| • I _{зн} , не менше | [*] | [*] | ≥ 34 | [*] |
| • P _к , Н | [*] | [*] | [*] | [*] |
| • d _{зн} при 196 Н, мм | [*] | [*] | [*] | [*] |
| Вміст активних первнів, %, не менше: | | | | |
| • кальцію | | | | |
| • цинку | 0,40 | 0,650 | 0,650 | 1,0 |
| • фосфору | 0,09 | 0,045 | 0,045 | 0,045 |
| | 0,08 | 0,040 | 0,040 | 0,040 |
| Температура, °С: | | | | |
| • спалаху у відкритому тиглі, не нижче | 225 | 215 | 220 | 210 |
| • застигання, не вище | -10 | -10 | -10 | -10 |
| Ступінь чистоти, мг/100 г, не більше | ≤ 300 | [*] | [*] | [*] |
| Вміст, %, не більше: | | | | |
| • механічних домішок | 0,02 | 0,03 | 0,03 | 0,05 |
| • води | сліди | сліди | сліди | сліди |
| Колір (розведення 15 до 85) од. ЦНТ | [*] | 4,5 | 5,0 | [*] |
| Густина за 20 °С, кг/м ³ , не більше | [*] | 910 | 910 | [*] |

Таблиця 20. Характеристики олив групи Е

| Показник | М-16Е30 | М-16Е60 | М-20Е60 |
|--|-------------|-----------|-----------|
| В'язкість кінематична за 100 °С, мм ² /с: | 15,0-17,0 | 15,0-17,0 | 18,0-22,0 |
| Індекс в'язкості, не менше | 90 | 90 | 90 |
| Лужне число, мг КОН/г, не менше | 30 | 60 | 60 |
| Зольність сульфатна, %, не більше | 5 | 10 | 10 |
| Мийні властивості за ПЗВ, бали | - | - | ≥ 1,0 |
| Коксуємість на плиті, бали, не більше | 2,5 | 2,5 | 2,5 |
| Стабільність за індукційним періодом осадоутворення (ІПО), год, не менше | 50 | 50 | 50 |
| Корозійність на платівках із свинцю, г/м ² , не більше | Відсутність | | |
| Змащувальні властивості: | | | |
| • І _{зн} , не менше | 40 | 40 | [*] |
| • Р _к , Н | [*] | [*] | [*] |
| • d _{зн} при 196 Н, мм | [*] | [*] | [*] |
| Вміст кальцію, % не менше | 1,7 | 3,4 | 3,4 |
| Температура, °С: | | | |
| • спалаху у відкритому тиглі, не нижче | 205 | 205 | 205 |
| • застигання, не вище | -12 | -12 | -12 |
| Вміст, %, не більше: | | | |
| • механічних домішок | 0,03 | 0,03 | 0,03 |
| • води | 0,06 | 0,06 | 0,06 |

Оливи М-16Е30, М-16Е60 М-20Е60 (ГОСТ 12337-84) складаються із базової оливи М-16 компаундованого або М-20 остаточного та композицій присадок. Оливи М-16Е60 і М-20Е60 різняться тільки в'язкістю базових олив. Оливи М-16Е30 і М-16Е60 призначені для лубрикаторного змащування циліндрів головних судових дизелів крейцкопфного типу малого ступеня форсування під час їх експлуатації на дистилатних і тяжких паливах з вмістом сульфуру від 2,0 % до 3,5% відповідно; оливи М-20Е60 – для тих же дизелів підвищеного та високого ступеня форсування під час їх експлуатації переважно на тяжких паливах із вмістом сульфуру до 3,5%.

2. Припрацьовувальні оливи

У нових двигунах прилягання поршневих кілець до стінок циліндру неоптимально з точки зору запобігання прориву газів згоряння: за високих

навантажень газу згорання можуть прориватися крізь нещільності та руйнувати оливну плівку, яка повинна забезпечувати ущільнення стосовно захисту від зношування. Тому процес припрацьовування має велике значення для забезпечення довговічності експлуатації двигуна. Саме тому, з метою швидкого і бездефектного припрацьовування контактуючих рухомих деталей двигуна на етапі так званої «обкатки», прийнято використовувати оливи, які сприяють, з одного боку, прискоренню процесу припрацьовування, з другого боку, скороченню тривалості обкатки та витрат.

Припрацьовувальні оливи містять спеціальні присадки, які поєднують протизношувальні властивості з високою хімічною активністю і які промотують хімічне чи корозійне мікрошліфування металевих поверхонь, що труться, знаходячись під високим тиском. Ефективність присадок залежить від тиску та температури, тому, у випадку недостатніх питомих навантажень, вони слабо і неефективно взаємодіють з поверхнею металу. Правильно вибраний режим «хімічного зношування» сприяє такому вирівнюванню поверхонь, при якому знижується питоме навантаження, відповідно до досягнутого «дзеркального ефекту», а, отже, і виключається небезпека зношування припрацьованих деталей двигуна. Такі оливи чинять буферну дію на лужні компоненти з метою управління процесом припрацьовування (рис.3.11).

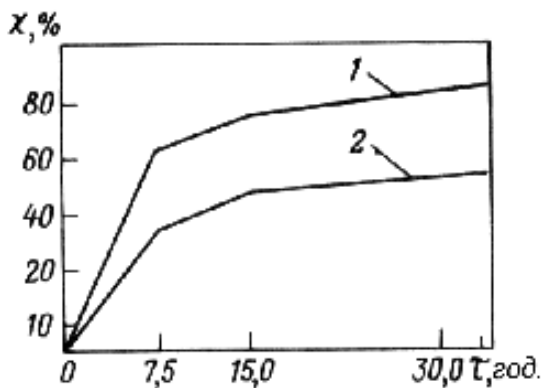


Рис. 3.11. Динаміка припрацьовування двигуна на припрацьовувальній оливі SAE 30:

τ – тривалість припрацьовування, год.;

x – ступінь пропрацьованості (вирівнювання) поверхонь.

3. Робоче-консерваційні оливи. Двигуни, які призначені для експорту, зберігають протягом тривалого періоду, іноді у морських портах з солями в атмосфері та/або у тропічному кліматі. Там, де недостатньо забезпечений захист від корозії за допомогою звичайних моторних оливок, слід використовувати спеціальні оливи з антиржавійними (консерваційними) властивостями.

3.6. Оливи для авіаційних двигунів

Залежно від виду техніки авіаційні оливи умовно поділяють за сферами використання: оливи для поршневих, турбогвинтових і турбореактивних

двигунів та для гелікоптерів. У поршневих двигунах оливи працюють у важких умовах, зокрема за високої температури. Для забезпечення надійного змащування двигуна за високих температур, тисків та навантажень використовують добре очищені високов'язкі оливи. Такі оливи мають високу змащувальну (антифрикційну) здатність, не є агресивними до металів, стопів, виявляють достатню стабільність до окиснення за високих температур та за умов зберігання. У поршневих двигунах використовуються оливи селективного очищення МС-4, МС-20 (табл. 3.21).

Таблиця 3.21. Характеристика властивостей олив для поршневих двигунів

| Показник | МС-14 першої категорії якості | МС-20 вищої категорії якості |
|--|-------------------------------|------------------------------|
| В'язкість кінематична за 100°C, мм ² /с, не менше | 14,0 | 20,5 |
| Індекс в'язкості, не менше | 85 | 85 |
| Коксуємість, %, не більше | 0,45 | 0,27 |
| Вміст селективних розчинників, водорозчинних кислот та лугів, механічних домішок, води | відсутність | |
| Температура, °С, не нижче: | | |
| • спалаху у відкритому тиглі | 215 | 270 |
| • застигання | -30 | -18 |
| Термоокиснювальна стабільність за методом Папок за 250 °С, хв., не менше | 20 | 18 |

Олива МС-14 (ГОСТ 21743-76) – селективної очистки, в'язкістю 14 мм²/с за 100 °С. Використовують у шарнірах гвинтів гелікоптерів та в якості базової олив для деяких моторних олив та мастил.

Олива МС-20 (ГОСТ 21743-76) – селективної очистки, в'язкістю 20 мм²/с за 100 °С. Використовують у шарнірах гвинтів гелікоптерів, у складі оливних сумішей (з олівами МС-8, МС-8п) – СМ-4,5, СМ-9, СМ-11,5 для використання в оливо-системах турбогвинтової авіації, а також у якості базової для низки моторних олив та мастил.

3.7.Оливи для турбореактивних двигунів

1.Вимоги, що висуваються до олив для турбореактивних двигунів, є наступними:

1) надійне змащування всіх вузлів тертя та агрегатів двигуна з мінімальним зношуванням у межах робочих температур від -50 °С до +150°С та вище;

2) полого в'язкісно-температурна залежність та добра прокачуваність за низьких температур, при цьому «пускові» властивості оливи повинні забезпечувати надійний запуск двигуна за температури -50°C без підігріву;

3) однорідність та стабільність фракційного складу, що обумовлює мінімальну випаровуваність легких фракцій та зберігає в'язкісні характеристики оливи протягом всього часу роботи двигуна;

4) високі антиокиснювальні властивості та мінімальне окиснення у двигуні за робочих температур 150°C та вище;

5) мінімальне спінення, висока температура самоспалаху (не нижче $220-240^{\circ}\text{C}$);

6) неагресивність по відношенню до металів, стопів, гумових та полімерних матеріалів.

2. Мінеральні оливи

У табл. 3.22 приведені характеристики властивостей мінеральних олив для турбореактивних двигунів

Олива МС-8п (ОСТ 38101163-78) – найбільш розповсюджена олива на нафтовій основі з комплексом присадок. Призначена для широкого застосування у газотурбінних двигунах дозвукових та надзвукових літаків з температурою оливи на виході з двигуна до 150°C . Використовують у складі оливосумішей з оливою авіаційною МС-20 (у співвідношенні 25 : 75, 50 : 50 та 75 : 25) у турбогвинтових двигунах, а також для консервації оливосистем авіаційних двигунів. Розроблена на заміну олив МК-8 та МК-8п та значно перевершує їх за низкою експлуатаційних показників, а саме: за низькотемпературною в'язкістю, термоокиснювальною стабільністю, ресурсу роботи.

МК-8п, МК-8 (ГОСТ 6457-66) – оливи на нафтовій основі, галузь використання аналогічна оливам МС-8п та МС-8рк. Виробництво цих олив значно скорочується внаслідок їх низьких експлуатаційних властивостей та відсутністю нафти, з якої їх виробляли.

3. Синтетичні оливи

У табл. 3.23 приведені характеристики властивостей синтетичних олив для турбореактивних двигунів.

Олива ПМ-10 (ОСТ 38 01294-83) – синтетична вуглеводнева з комплексом антиокиснювальних та протизношувальних присадок. Характеризується високою термоокиснювальною стабільністю, пологою кривою залежності в'язкості від температури, високими низькотемпературними властивостями, низькою леткістю. Використовують для великої кількості газотурбінних двигунів з температурою оливи на виході з двигуна до 200°C , а також в авіаційних турбохолодникових уставах у якості уніфікованої олії та в

інших агрегатах. Можливо використання цих олів для нетривалої консервації. Пропонується розширення об'ємів виробництва та галузей застосування.

Таблиця 3.22. Характеристики властивостей мінеральних олів для турбореактивних двигунів

| Показник | МС-8п | МС-8рк | МК-8п | МК-8 |
|---|-------------|---------|---------|---------|
| В'язкість кінематична, мм ² /с | | | | |
| • за 50 °С, не менше | 8,0 | 8,0 | 8,3 | 8,3 |
| • за -40 °С, не більше | 4000 | 5000 | 6500 | 6500 |
| Температура, °С: | | | | |
| • спалаху у закритому тиглі, не нижче | 150 | 150 | 135 | 140 |
| • застигання, не вище | -55 | -55 | -55 | -55 |
| Кислотне число, мг КОН/г, не більше | 0,03 | 0,15 | 0,04 | 0,04 |
| Вміст водорозчинних кислот, лугів, води, механічних домішок | Відсутність | | | |
| Термоокиснювальна стабільність t, °С (час, год.): | 150(50) | 150(50) | 175(10) | 120(10) |
| • показники після окиснення | | | | |
| ▪ ν_{50} , мм ² /с, не більше | 10,0 | 11,0 | - | - |
| ▪ ν_{-40} , мм ² /с, не більше | 5500 | 6750 | - | - |
| • кислотне число, мг КОН/г, не більше | 0,4 | 0,7 | 0,6 | 0,25 |
| • вміст осаду, % не біл. | 0,10 | 0,15 | 0,10 | 0,1 |
| • корозія на платівках, г/м ² , не більше: | | | | |
| ▪ сталь ШХ-15 | немає | немає | - | - |
| ▪ мідь М-1 або М-2 та алюмінієвий стоп АК-4 | немає | немає | - | - |
| Густина за 20 °С, кг/м ³ , не більше | 875 | 900 | 885 | 885 |
| Змащувальні властивості на ЧКМ за (20+5) °С олів: | | | | |
| МС-8п $P_k \geq 500$; $D_{zn} \leq 0,5$. | | | | |
| МС-8рк $P_k \geq 500$; $D_{zn} \leq 0,5$. | | | | |

Олива Б-3В (ТУ 38 101295-85) – синтетична на основі естерів пентаеритріта та жирних кислот з комплексом присадок. Широко

використовують у газотурбінних двигунах, редукторах гелікоптерів та іншій техніці з температурою оливи на виході з двигуна до 200 °С. Володіє високими змащувальними властивостями, але має суттєвий недолік: випадіння у осад протизадірної присадки за низької температури експлуатації у результаті окиснення з наступним розчиненням осаду в оливі за температури 7-90 °С. Планується зменшення виробництва та повна заміна оливою ЛЗ-240, яка має більш високі експлуатаційні характеристики.

Таблиця 3.23. Характеристики властивостей синтетичних олив для турбореактивних двигунів

| Показник | ІПМ-10 | Б-3В | ЛЗ-240 | ВТ-301 |
|--|-----------------------|---|---|--|
| Зовнішній вид рідини | Світла прозора | Прозора від світло-жовтого до коричневого кольору | Прозора від світло-коричневого до червоно-коричневого кольору | Однорідна легко рухлива прозора від темно жовтого до темно-коричневого кольору |
| В'язкість кінематична, мм ² /с <ul style="list-style-type: none"> •за 100 °С, не менше •за -30 °С, не більше •за -40 °С, не більше •за -54 °С, не більше | 3,0 - 2000 - | 5,0 3500 12500 - | 4,8 - 12500 - | 8,5 - 800 2500 |
| Температура, °С: <ul style="list-style-type: none"> •спалаху у закритому тиглі, не нижче •застигання, не вище | 190 -50 | 235 -60 | 235 -58 | 260 -60 |
| Кислотне число, мг КОН/г, не більше | ≤ 0,05 | 4,0-5,5 | ≤ 0,5 | ≤ 0,2 |
| Вміст: водорозчинних кислот, лугів, механічних домішок; води | немає немає | немає Сліди | немає Сліди | немає немає |
| Вміст заліза, % | - | - | - | 0,017-0,025 |

Продовження табл. 3.23

| | | | | |
|--|---------|---------|----------|-----------|
| Термоокиснювальна стабільність t, °С (час, год.): | 200(50) | 200(10) | 200(50) | 250(50) |
| • показники після окиснення: | | | | |
| ν_{100} , мм ² /с, не більше | 4,5 | 6,0 | 6,0 | 10 |
| ν_{40} , мм ² /с, не більше | 5000 | 20000 | 20000 | - |
| • зміна в'язкості за 100 °С, не більше | - | - | - | - |
| • кислотне число, мг КОН/г | ≤ 8,0 | 0,7-2,0 | ≤ 1,5 | ≤ 0,3 |
| • осад, нерозчинний у ізооктані, % не біл. | 0,35 | 0,11 | 0,10 | 0,12 |
| • корозія на платівках, г/м ² : | | | | |
| сталь 30ХГСА | немає | немає | немає | немає |
| мідь М-1 або М-2 | 0,2 | - | немає | 2 |
| алюмінієвий стоп АК-4 | немає | немає | немає | немає |
| магнієвий стоп МП5 | - | - | - | - |
| срібло | - | - | - | - |
| Коксуємість, %, не більше | - | 0,45 | 0,45 | - |
| Змащувальні властивості на ЧКМ за (20+5)°С: Р _к , Н, не менше | 710 | 890 | 890 | - |
| Густина за 20 °С, кг/м ³ | ≥ 820 | 990-997 | 980-1020 | 1090-1110 |

Олива ЛЗ-240 (ТУ 38 101000-00) – синтетична на основі естерів пентаеритріта та жирних кислот з комплексом присадок. Оливу розроблено та у 1985 р. запроваджено до експлуатації на заміну оливі Б-3В для тих же галузей використання. Промислове виробництво оливи розпочато у 1987 р.

Олива ВТ-301 (ТУ 38 101657-85) – синтетична на основі кремнійорганічної рідини з присадкою. Характеризується максимальною серед олив термоокиснювальною стабільністю, низькою леткістю, високими низькотемпературними властивостями. Можна використовувати у

газотурбінних двигунах з температурою оливи на виході з двигуна до 250-280 °С. Має високу вартість, що обмежує більш широке використання.

3.8.Оливи для турбогвинтових двигунів

Вимоги, що висуваються до оливи для турбогвинтових двигунів наступні:

- 1) полога в'язкісно-температурна крива та добра прокачуваність за низьких температур;
- 2) високі протизношувальні та протизадирні властивості;
- 3) стійкість до окиснення за високих температур, контакту з повітрям та різними авіаційними матеріалами;
- 4) неагресивність по відношенню до металів, стопів, гум та покриттів;
- 5) мінімальна вспінюваність та випаровуваність.

У турбогвинтових двигунах використовують оливу на нафтовій основі і до нашого часу головним мастильним матеріалом є оливи сумішей, які отримуються змішуванням на місцях споживання авіаційних оливи МС-20 та МС-8п у співвідношеннях:

авіаолива 7525 – 75 % МС-8п та 25 % МС-20;

авіаолива 2575 – 25 % МС-8п та 75 % МС-20;

авіаолива 5050 – 50 % МС-8п та 50 % МС-20.

За рахунок використання в оливосумішах високоякісної оливи з комплексом високоякісних присадок МС-8п якість оливосумішей значно покращилась. Оливосуміші готують та їх якість контролюють за відомчою інструкцією МГА.

Олива МН-7,5у (ТУ 38 101722-85) – уніфікований вид оливи на нафтовій основі з комплексом присадок, розроблена на заміну оливосумішей, оливи МН-7,5 та ВНДІНП-7. Використовується у турбогвинтових двигунах усіх типів за температури оливи на виході з двигуна до 150 °С.

Характеристики властивостей оливи МН-7,5у наведені у табл.3.24.

3.9. Оливи для гелікоптерів

У гелікоптерах оливами змащуються двигуни, редуктори та шарніри гвинтів. Залежно від типу двигуна використовують нафтову (мінеральну) оливу МС-20 або синтетичні оливи Б-3В, ЛЗ-240. У редукторах гелікоптерів, окрім перерахованих, використовують гіпоїдну оливу за ОСТ 38 01260-82 або її суміш з рідиною АМГ-10. У шарнірах несучих та рульових гвинтів використовують оливи МС-20, МС-14, гіпоїдну оливу та її суміш з рідиною АМГ-10, а також оливу ВНДІНП-25.

Олива ВНДІНП-25 шарнірна (ГОСТ 11122-84) нафтова низько застигаюча олива (зимовий сорт), загущена високов'язким компонентом та містить

антиокиснювальну присадку. Характеристика властивостей цієї оливи наведена в табл. 3.25.

Таблиця 3.24. Характеристики властивостей оливи МН-7,5у

| Показник | Норма | Показник | Норма |
|--|---------------------------|--|--|
| В'язкість кінематична, мм ² /с за 100 °С за -35 °С | $\geq 7,5$ ≤ 7500 | Термоокиснювальна стабільність (175 °С, (50 год., витрати повітря 10 дм ³ /год.), показники після окиснення: | |
| Стабільність в'язкості після ультразвукового пристрою протягом 15 хв., % | $\leq 11,0$ | <ul style="list-style-type: none"> • ν_{100}, мм²/с • ν_{-35}, мм²/с | $\leq 10,0$ ≤ 11500 |
| Кислотне число, мг КОН/г | $\leq 0,1$ | кислотне число, мг КОН/г осад, нерозчинний у ізооктані, % | $\leq 0,75$ $\leq 0,15$ |
| Вміст водорозчинних кислот, лугів, механічних домішок, води | немає | корозія на платівках, г/м ² : | Відс-ть $\pm 0,5$ $\leq \pm 0,2$ |
| Температура, °С: •спалаху у закритому тиглі •застигання | ≥ 150 ≤ -53 | <ul style="list-style-type: none"> • сталь ШХ-15 • мідь М-1 або М-2 • алюмінієвий стоп АК-4 | |
| Випаровуваність (150 °С, 3 год., витрата повітря 1,5дм ³ /хв.), % | $\leq 7,0$ | Колір, од. ЦНТ | $\leq 1,5$ |
| | | Ступінь чистоти: число фільтрувань вміст осаду, мг/100 г | ≤ 1 ≤ 60 |
| Змащувальні властивості на ЧКМТ за (20±5)°С: Р _к , Н D _{зн} при навантаженні 200 Н, мм | ≥ 840 $\leq 0,5$ | Густина за 20 °С, кг/м ³ | ≤ 900 |
| | | Коксуємість, % | $\leq 0,1$ |

3.10. Перспективні авіаційні оливи

Розвиток авіаційної техніки, форсування режимів роботи двигунів призвело до більш жорстких умов експлуатації змащувальних матеріалів. У деяких випадках оливи на нафтовій основі та традиційні методи покращення їх властивостей не дозволяють досягти необхідного рівня якості, особливо за такими показниками, як термоокиснювальна стабільність, низькотемпературні

властивості, температура спалаху тощо. Починаючи з 60-х років ХХ ст., було організовано виробництво синтетичних авіаційних олив Б-3В, 36/1, пізніше В-50-1-4ф та ПМ-10, ВТ-301. Вони мають низку переваг у порівнянні з нафтовими олівами: високу термоокиснювальну стабільність, відмінні низькотемпературні властивості. Частка синтетичних олив у загальному об'ємі виробництва авіаційних олив постійно зростає, але і до нашого часу мінеральні оливи з присадками є переважним видом змащувального матеріалу в авіації і у більшості випадків дозволяють ефективно експлуатувати сучасну техніку.

Таблиця 3.25. Характеристика властивостей оливи ВДІНП-25

| Показник | Норма | Показник | Норма |
|--|-----------------|---|-------------------------|
| Густина за 20 °С, кг/м ³ | ≤ 870 | Корозія на платівках, г/м ² : сталь 18ХНВД сталь 45 мосяж ЛС 59-1 | немає немає немає |
| В'язкість кінематична, мм ² /с за 100 °С за -35 °С | ≥ 10 ≤ 13500 | | |
| Стабільність в'язкості після ультразвукового пристрою протягом 15 хв., % | ≤ 4,5 | | |
| Кислотне число, мг КОН/г | ≤ 0,08 | Температура, °С •спалаху у закритому тиглі •застигання | ≥ 135 ≤ -54 |
| Змащувальні властивості на ЧКМТ за (20±5)°С: R _к , Н D _{зн} при навантаженні 196 Н, мм | ≥ 500 ≤ 0,7 | Вміст водорозчинних кислот, лугів, механічних домішок, води | немає |
| | | Зольність, % | ≤ 0,005 |
| | | Колір, од. ЦНТ | ≤ 1,5 |

Розроблена та широко використовувана олива на мінеральній основі МС-8п не тільки замінила гостродефіцитні оливи, які одержували з нафт бакинських родовищ, – МК-8 та МК-8п, але і дозволила у декілька разів збільшити ресурс роботи оливи в авіаційних двигунах. У 1985 р. допущені до експлуатації та організоване виробництво високоефективних олив на мінеральній основі МС-8рк та МН-7,5у. Олива МС-8рк при застосуванні її для тривалої консервації оливосистем двигунів значно ефективніше оливи МК-8, а використання уніфікованої оливи для усіх турбогвинтових двигунів на заміну раніше використовуваних оливосумішей, дозволяє здійснювати запуск двигунів за низьких температур без попереднього підігріву. Поряд з організацією в

останні роки виробництва більш ефективних олиव, застарілі малоефективні оливи (МС-6, МС-8, МК-22, МС-20, МН-7,5) зняті з виробництва або їх виробництво скорочується (МС-14, оливосуміші, МК-8, МК-8п).

В авіаційних, переважно турбореактивних, двигунах широко використовують синтетичні авіаційні оливи та планується значне збільшення виробництва олив ПМ-10, ЛЗ-240 (на заміну Б-3В, виробництво якого буде скорочуватися), ВНДІП-50-1-4у (на заміну ВНДІП-50-1-4ф). Зняті з виробництва оливи ВНДІП-7, 36/1, планується скорочення виробництва оливи 36/1КУ-А.

3.11. Додаткові технічні характеристики олив

Підбираючи оливу для конкретних виробів авіаційної техніки, окрім наведених основних характеристик, як правило, потребуються дані із спінюваності та сумісності з іншими матеріалами (гумами, покриттями), з корозійного впливу на різні метали та стопи, токсикологічні, теплофізичні, електричні характеристики, закордонні аналоги тощо. У табл. 3.26 – 3.29 наведені додаткові дані авіаційних олив різних типів.

3.12. Трансмісійні оливи

1. Загальний вступ. У трансмісіях мають місце всі три режими змащування: гідродинамічний, контакт-гідродинамічний та межовий. Умови ковзання або ковзання, що залежать від конфігурації зубів, форма пошкодження поверхні зубів, зміна експлуатаційних властивостей олив під час роботи – все це обумовлює роботу більшості зубчастих передач у режимі змішаного тертя. Залежно від швидкості ковзання більша частина навантаження сприймається шаром оливи у зоні зчеплення зубів, інша частина передається через оливу, яка заповнює простір біля ніжок зубів (рис. 3.12). Величина зусилля, яке передається трансмісіями, може бути значно збільшена за умов застосування відповідного мастильного матеріалу.

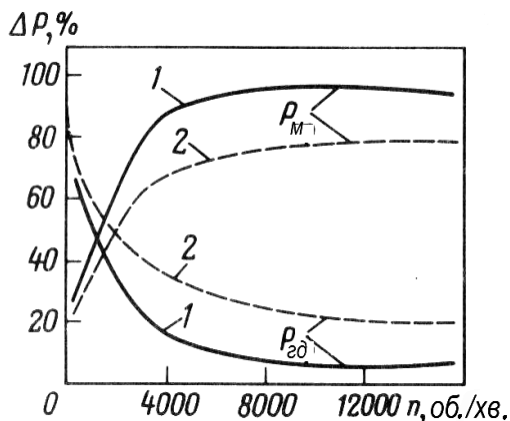


Рис. 3.12. Частка навантаження за умов гідродинамічного P_{20} і межового P_M режимів мащення, що сприймається залежно від швидкості ковзання: 1 – мінеральна олива з в'язкістю $95 \text{ мм}^2/\text{с}$ за $40 \text{ }^\circ\text{C}$; 2 – гіпоїдна олива такої ж в'язкості.

Таблиця 3.26. Густина олив (кг/м³) за різних температур (ГОСТ 3900-85)*

| t, °C | МС-8п | МС-8рк | МН-7,5у | ЛЗ-240 | Б-3В | ІПМ-10 | ВНДІНП-50-1-4ф | ВТ-301** |
|-------|-------|--------|---------|--------|--------|--------|----------------|----------|
| -40 | 905,4 | 909,0 | 913,2 | 1047,2 | 1042,3 | 865,2 | 968,1 | 1165,5 |
| -30 | 898,7 | 901,5 | 906,9 | 1039,6 | 1034,6 | 858,6 | 960,8 | 1155,4 |
| -20 | 892,0 | 895,0 | 900,6 | 1032,0 | 1026,8 | 852,1 | 953,5 | 1145,4 |
| -10 | 885,3 | 888,5 | 894,3 | 1024,5 | 1019,1 | 845,5 | 946,2 | 1135,4 |
| 0 | 878,6 | 881,5 | 888,0 | 1016,9 | 1011,3 | 839,0 | 938,9 | 1125,3 |
| 10 | 871,9 | 875,0 | 881,7 | 1009,3 | 1003,5 | 832,4 | 931,6 | 1115,3 |
| 20 | 865,2 | 868,5 | 875,4 | 1001,7 | 995,8 | 825,8 | 924,3 | 1105,3 |
| 30 | 858,5 | 862,0 | 869,1 | 994,2 | 988,0 | 819,2 | 917,0 | 1095,3 |
| 40 | 851,8 | 855,0 | 862,7 | 986,6 | 980,3 | 812,6 | 909,7 | 1085,2 |
| 50 | 845,1 | 849,0 | 856,4 | 979,0 | 972,5 | 806,0 | 902,5 | 1075,2 |
| 60 | 838,4 | 842,0 | 850,1 | 970,4 | 964,7 | 799,3 | 895,2 | 1065,2 |
| 70 | 831,7 | 836,0 | 843,8 | 963,8 | 957,0 | 792,7 | 887,9 | 1055,2 |
| 80 | 825,0 | 830,0 | 837,5 | 956,2 | 949,2 | 786,1 | 880,7 | 1045,2 |
| 90 | 818,3 | 823,5 | 831,2 | 948,6 | 941,5 | 779,5 | 873,4 | 1035,2 |
| 100 | 811,6 | 817,0 | 824,9 | 941,0 | 933,7 | 772,9 | 866,2 | 1025,2 |
| 110 | 804,9 | 810,0 | 818,6 | 933,4 | 925,9 | 766,3 | 858,9 | 1015,1 |
| 120 | 798,1 | 804,0 | 812,3 | 925,8 | 918,2 | 759,7 | 851,6 | 1005,1 |
| 130 | 791,4 | 797,5 | 806,0 | 918,2 | 910,4 | 753,1 | 844,4 | 995,1 |
| 140 | 784,7 | 791,5 | 799,6 | 910,6 | 902,7 | 746,4 | 837,1 | 985,1 |
| 150 | 778,0 | 785,0 | 793,3 | 903,0 | 894,9 | 739,8 | 829,8 | 975,1 |
| 160 | - | - | 787,0 | 895,4 | 887,1 | 733,2 | 822,6 | 965,1 |
| 170 | - | - | 780,4 | 887,8 | 879,4 | 726,6 | 815,3 | 955,0 |
| 180 | - | - | 774,4 | 880,2 | 871,6 | 720,0 | 808,0 | 945,0 |
| 190 | - | - | - | 872,5 | - | 713,4 | - | 935,0 |
| 200 | - | - | - | 864,9 | - | 706,8 | - | 925,0 |

* Дані одержані в галузевій теплофізичній лабораторії Міннафтохімпрому.

** В інтервалі 210-250 °C густина дорівнює: $\rho_{210} = 915 \text{ кг/м}^3$, $\rho_{220} = 905 \text{ кг/м}^3$, $\rho_{230} = 895 \text{ кг/м}^3$, $\rho_{240} = 884,9 \text{ кг/м}^3$, $\rho_{250} = 844,9 \text{ кг/м}^3$.Таблиця 3.27. Кінематична в'язкість олив (мм²/с) за різних температур (ГОСТ 33-82)

| t, °C | МС-8п | МС-8рк | МН-7,5у | ЛЗ-240 | Б-3В | ІПМ-10 | ВНДІНП-50-1-4ф | ВТ-301* |
|-------|-------|--------|---------|--------|------|--------|----------------|---------|
| -40 | 2810 | 4280 | 11305 | 11450 | - | 1405 | 1810 | 668 |
| -35 | 1577 | 2130 | 6160 | 5750 | - | 886 | 1038 | 473 |

Продовження табл. 3.27

| | | | | | | | | |
|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|
| -30 | 894 | 1200 | 3550 | 3103 | 2970 | 571 | 581 | 348 |
| -20 | 325 | 390 | 1251 | 1031 | 1200 | 255 | 242 | 200 |
| -10 | 141 | 178 | 533 | 414 | 420 | 123 | 117 | 126 |
| 0 | 70,8 | 86,8 | 252 | 194 | 200 | 66,1 | 63,3 | 84,5 |
| 10 | 39,3 | 47,2 | 137 | 101 | 107 | 39,2 | 37,8 | 59,7 |
| 20 | 23,9 | 27,4 | 81,1 | 58,7 | 61,7 | 24,7 | 23,8 | 43,5 |
| 30 | 15,9 | 18,0 | 51,7 | 36,4 | 38,9 | 16,8 | 16,3 | 33,3 |
| 40 | 11,1 | 12,4 | 34,9 | 24,3 | 25,6 | 12,1 | 11,8 | 26,1 |
| 50 | 8,1 | 9,0 | 25,4 | 17,0 | 17,8 | 9,0 | 8,5 | 20,9 |
| 60 | 6,1 | 6,7 | 18,6 | 12,6 | 12,9 | 6,9 | 6,9 | 17,1 |
| 70 | 4,9 | 5,3 | 14,0 | 9,4 | 9,8 | 5,5 | 5,5 | 14,2 |
| 80 | 3,9 | 4,2 | 11,3 | 7,4 | 7,6 | 4,5 | 4,5 | 11,9 |
| 90 | 3,2 | 3,4 | 9,2 | 6,0 | 6,1 | 3,7 | 3,8 | 10,1 |
| 100 | 2,7 | 3,0 | 7,8 | 5,0 | 5,0 | 3,5 | 3,2 | 8,7 |
| 110 | 2,3 | 2,6 | 6,5 | 4,0 | 4,1 | 2,8 | 2,8 | 7,6 |
| 120 | 2,1 | 2,2 | 5,5 | 3,4 | 3,5 | 2,4 | 2,5 | 6,6 |
| 130 | 1,8 | 1,9 | 4,7 | 2,9 | 3,0 | 2,1 | 2,2 | 5,9 |
| 140 | 1,6 | 1,7 | 4,1 | 2,5 | 2,6 | 1,9 | 1,9 | 5,2 |
| 150 | 1,4 | 1,5 | 3,6 | 2,2 | 2,3 | 1,7 | 1,7 | 4,6 |
| 160 | - | - | 3,1 | 1,9 | 2,0 | 1,5 | 1,5 | 4,1 |
| 170 | - | - | 2,9 | 1,7 | 1,8 | 1,4 | 1,4 | 3,7 |
| 180 | - | - | 2,6 | 1,6 | 1,6 | 1,3 | 1,3 | 3,3 |
| 190 | - | - | - | 1,4 | - | 1,2 | - | 3,0 |
| 200 | - | - | - | 1,3 | - | 1,1 | - | 2,8 |

* В інтервалі температур 210-240 °С в'язкість дорівнює: $\nu_{210} = 2,6 \text{ мм}^2/\text{с}$, $\nu_{220} = 2,3 \text{ мм}^2/\text{с}$, $\nu_{230} = 2,2 \text{ мм}^2/\text{с}$, $\nu_{240} = 2,0 \text{ мм}^2/\text{с}$.

Таблиця 3.28. Змащувальні властивості авіаційних олив (ГОСТ 9490-75)

| Марка оливи | $P_k, \text{Н}$ | $D^*_{3, \text{мм}}$ | Марка оливи | $P_k, \text{Н}$ | $D^*_{3, \text{мм}}$ |
|----------------|-----------------|----------------------|-------------|-----------------|----------------------|
| ІІМ-10 | 710 | 0,35 | МС-8п | 500 | 0,50 |
| 36/1-КУ-А | 790 | 0,50 | МС-8рк | 500 | 0,50 |
| ВНДІНП-50-1-4ф | 840 | 0,40 | Б-3В | 890 | 0,45 |
| ВТ-301 | 900 | 1,10 | ЛЗ-240 | 890 | 0,50 |
| ВНДІНП-25 | 500 | 0,70 | МН-7,5у | 840 | 0,50 |

* При осьовому навантаженні 196 Н за температури (20±5) °С.

Таблиця 3.29. Сумісність оливо для авіаційних газотурбінних двигунів

| Марка оливи | МС-8п | МС-8рк | ЛЗ-240 | Б-3В | ІПМ-10 | ВНДІНП-50-1-4ф | ВТ-301 |
|----------------|-------|--------|--------|------|--------|----------------|--------|
| МС-8п | | с | - | - | с | с | - |
| МС-8рк | с | | - | - | с | с | - |
| ЛЗ-240 | - | - | | с | с | - | - |
| Б-3В | - | - | с | | с* | - | - |
| ІПМ-10 | с | с | с | с* | | с | н |
| ВНДІНП-50-1-4ф | с | с | - | - | с | | - |
| ВТ-301 | - | - | - | - | н | - | |

с – оливи сумісні; с* – оливи змішуються, але експлуатаційні властивості суміші гірші за властивості кожної з оливо; н – оливи несумісні; - оливи не досліджувались.

2. Вимоги до трансмісійних оливо. На правильний вибір трансмісійних оливо впливають різні чинники, зокрема:

1) конструкція та компоновка – потужність, яка передається, швидкість, співвідношення швидкості ковзання та окружної швидкості, передаточне число, неточна співвісність, матеріал зубчатих коліс, однорідність цього матеріалу;

2) технологія виробництва – прецезіонність виготовлення шестерень, клас обробки поверхонь зубів, термічна обробка, твердість поверхні;

3) коробка передач – жорсткість, теплові деформації, об’єм оливи;

4) умови роботи – швидкість ковзання, навантаження, вібрації, температура, зовнішнє нагрівання;

5) сумісність з матеріалами – сталлю, кольоровими металами та легкими стопами, пластиками, матеріалами сальників, лако-фарбними покриттями, тощо.

У кожній новій конструкції коробки передач трансмісійна олива повинна розглядатися як елемент конструкції. З трибологічної точки зору найбільш зручною рахується класифікація зубчастих коліс за взаємним розташуванням осей. Основні типи зубчастих передач схематично наведені на рис. 3.13. Із зростанням питомого навантаження та швидкості ковзання зростають вимоги до несучої здатності трансмісійних оливо.

Первинними критеріями вибору трансмісійних оливо служать: в’язкість, температури застигання та спалаху. Основні експлуатаційні показники роботи трансмісійних оливо: індекс зношування, навантаження заїдання, коефіцієнт тертя та припрацьовувальні властивості. Допоміжні показники: в’язкісно-температурні характеристики, хімічні властивості (корозія, агресивність до

неметалів), піноутворюваність, високо- і низькотемпературні властивості, окиснювальна стабільність, сумісність з матеріалами ущільнень.

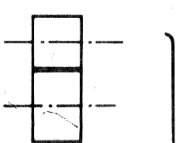

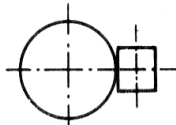
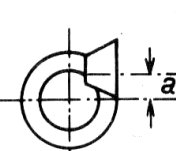
| Типи зубчастих передач | Тип і характер контактної взаємодії |
|---|---|
| 1) Циліндричні зубчасті колеса (прямо зубні і спіральні) <i>Паралельні осі</i> |  Лінійний контакт; кочення та ковзання перпендикулярно або під кутом до лінії контакту |
| 2) Конічні шестерні (прямо зубні і спіральні) <i>Осі перетинаються</i> |  |
| 3) Черв'ячні передачі <i>Осі перетинаються</i> Зачеплення за осями |  Лінійний контакт; переважає ковзання |
| 4) Гіпоїдні передачі <i>Осі перетинаються</i> Зачеплення за зовнішніми осями |  Точковий контакт; ковзання у напрямку профілю зуба зростає із збільшенням зміщення вісі |

Рис. 3.13. Основні типи зубчастих передач.

Види пошкодження поверхонь зубів залежить від властивостей правильно підбраної трансмісійної оливи. Пошкодження зубів шестерень за рахунок задирів та заїдань відбуваються головним чином у двох ділянках контактів: зоні високої швидкості ковзання у основи зубу та у зоні його гребіння (рис. 3.14). Задири спричинюються продавлюванням мастильних плівок мікровиступами шорсткостей контртіла. Плівки утворюються також на поверхні зубів за рахунок хімічної взаємодії металу з протизадирними присадками, які містяться в оливі. При продавлюванні плівок, заїдання викликається зварюванням поверхонь зубів внаслідок високих локальних температур. Піттинг формується у зоні окружності зчеплення, де швидкість ковзання наближується до нуля та має місце чисте тертя коченням.

Прогресуючий піттинг формується внаслідок надмірних місцевих питомих навантажень та зростає з часом. Утворення піттингу під час тертя кочення

провокується зношуванням від втоми у випадку перевищення межі утомлювальної міцності металу та напруг зсуву. На утворення піттингу інтенсивно впливають властивості оливи; його можна знизити лише за рахунок зменшення локальних питомих навантажень або зниженням потужності, що передається.

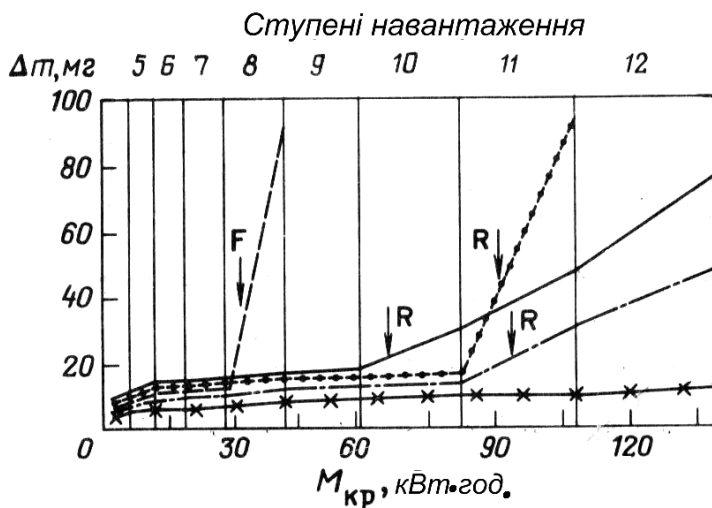


Рис. 3.14. Режим зношування деталей трансмісій (оцінений за втратою маси Δm , мг) за умов змащування різними трансмісійними оливами (випробування на стенді FZG A/8.3/90):

— — — — — трансмісійна олива без присадок; — трансмісійна олива з низьким вмістом протизадирних присадок; — та — · — · — гіпоідні оливи; —x—x—x — припрацьовувальна трансмісійна олива (вміст хлору 2% мас.);

R — піттинг; F — задир; $M_{кр}$ — крутильний момент, кВт·год.

Матеріали зубчастих передач та їх попередня механічна обробка суттєво впливають на величину навантаження заїдання трансмісійних оливи (рис. 3.15). Хромові і молібденові сталі більше чинять опір заїданню, ніж нікелеві; а найменше австенітна немагнітна сталь та сталь, яка містить австенітні включення внаслідок недостатнього загартування. Несучу здатність оливи можна збільшити покращенням обробки поверхонь, що змащуються, поліруванням або бондаризацією (бондаризацією), наприклад, фосфатуванням або азотуванням поверхні.

Несуча здатність оливи знижується із зростанням швидкості ковзання (рис. 3.16), проте за дуже високих швидкостей (≈ 10000 об./хв.) навантаження заїдання зростає знову. Це пояснюється тим, що завдяки екстремально короткому контакту (менше 10^{-5} с) оливна плівка веде себе подібно еластичному твердому тілу. Тривалість контакту — період, який необхідний для передачі потужності від зуба одного колеса на протилежний зуб другого. За

дуже малої тривалості контакту рідина під тиском веде себе як тверде тіло. Тривалість релаксації [с] тиску у рідині:

$$\tau = \eta / G, \quad (3.1.)$$

де G – модуль зсуву рідини [Н/см^2] (для олив $G=10^2\text{Н/см}^2$);

η – динамічна в'язкість рідини [$(\text{Па}\cdot\text{с})\equiv(\text{Н}\cdot\text{с})/\text{м}^2$].

Тривалість релаксації зростає із збільшенням молекулярної маси і тиску та знижується із зростанням температури.

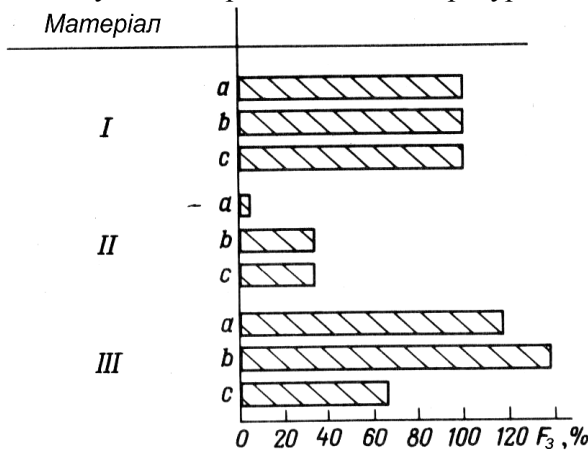


Рис. 3.15. Залежність навантаження заїдання P_3 для трьох різних олив (a, b, c) від матеріалу зубчастих коліс і азотування (дані досліджень на стенді FZG A/8.3/90: I – сталь 16 MnCr 5 загартована; II – сталь 2 Mn 4 австенітна немагнітна; III – сталь 3 Mn 4, поверхня зубів шестерень азотована).

Товщина оливної плівки на зубчастих колесах, яка розрахована за даними вимірювання електричного опору, змінюється від 1 мкм до 150 мкм. Доведено, що товщина оливної плівки зменшується із зростанням навантаження та досягає найбільшого значення в колі зачеплення зубів завдяки низькій швидкості ковзання, що підтверджується картиною зношування зубів.

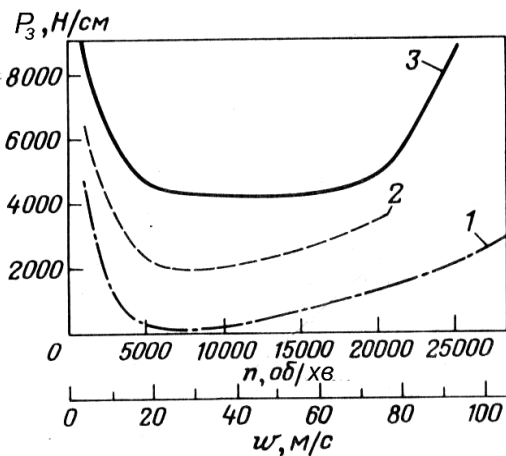


Рис. 3.16. Залежність навантаження заїдання P_3 від частоти обертання та швидкості по колу:

1 – 3 – оливи в'язкістю 62, 60 та 250 $\text{мм}^2/\text{с}$ за 50 $^\circ\text{C}$ відповідно.

3. Автотракторні трансмісійні оливи для задніх мостів та трансмісій класифікуються за в'язкістю відповідно SAE J 306 с або DIN 51 5512

(табл. 3.30). Як правило, ці оливи містять присадки, які покращують як індекс в'язкості, так і стабільність опору до зсуву. В'язкісно-температурні властивості є важливими характеристиками автотракторних трансмісійних олив. Придатність олив для практичних цілей досліджують в автомобільних трансмісіях та шляхом лабораторних випробувань. Всі властивості, у тому числі і протизадирні, оцінюють за методами CRC (Американська Координаційна Дослідницька Рада). Умови роботи, тип олив та концентрація присадок наведені у табл. 3.31, а типові фізико-хімічні властивості – у табл. 3.32. Ці трансмісійні оливи випускають переважно із сульфур- та фосфор-вмісними присадками.

Таблиця 3.30. Класи в'язкості за системою SAE для автотракторних трансмісійних олив

| Клас в'язкості SAE | Максимальна температура за умови $\eta = 150 \text{ Па}\cdot\text{с}, ^\circ\text{C}$ | В'язкість за 100°C , $\text{мм}^2/\text{с}$: | |
|--------------------|---|---|-------------|
| | | мінімальна | максимальна |
| 75W | -40 | 4,1 | 9 |
| 80W | -26 | 7,0 | - |
| 85W | -12 | 11,0 | - |
| 90 | - | 13,5 | < 24 |
| 140 | - | < 24,0 | < 41 |
| 250 | - | < 41,0 | - |

Таблиця 3.31 Класифікація автотракторних трансмісійних олив за системою API

| Позначення API | Умови роботи оливи | Тип передачі | Тип оливи або специфікація | Концентрація додатків в оливі, % |
|----------------|--------------------|--|----------------------------|----------------------------------|
| GL-1 | Легкі | Спіральні конічні, черв'ячні, ручне переключення | Без присадок | - |
| GL-2 | Середні | Черв'ячні (транспортні засоби) | Спеціальне | Різні композиції |
| GL-3 | Середні | Спіральні конічні, черв'ячні, ручне переключення | «Mild EP | 2,7 |

| | | | | |
|------|------------------------|--|---------------------|-----|
| GL-4 | Від легких до жорстких | Гіпоїдні, ручне переключення | MIL-L-2105 | 4,0 |
| GL-5 | Жорсткі | Гіпоїдні | MIL-L-2105B та C | 6,5 |
| GL-6 | Дуже жорсткі | Гіпоїдні, максимальний рівень експлуатаційних властивостей | ESW-M2C 105A (Форд) | 10 |

Таблиця 3.32. Фізико-хімічні властивості трансмісійних і редукторних олив

| Показник | Олива SAE 80 W | Оливи для гіпоїдних передач | | Редукторні оливи | |
|--|----------------|-----------------------------|-------------|-------------------|-------------------|
| | | SAE 90 | SAE 85W-140 | C-LP, ISO, VG 150 | C-LP, ISO, VG 460 |
| Густина за 15 °С, г/см ³ | 0,900 | 0,909 | 0,913 | 0,892 | 0,903 |
| В'язкість, мм ² /с: | | | | | |
| • за 40 °С | 87 | 200 | 335 | 140 | 440 |
| • за 100 °С | 10 | 17,4 | 25,1 | 13 | 28 |
| Індекс в'язкості | 94 | 93 | 97 | 96 | 97 |
| Температура застигання, °С | -30 | -24 | -18 | -24 | -12 |
| Вміст фосфору, % (мас.) | 0,07 | 0,11 | 0,11 | 0,05 | 0,05 |
| Сульфатна зольність, % (мас.) | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,03 | 0,04 |
| Результати випробувань на стенді FZG, ступінь навантаження до задиру | > 12 | > 12 | > 12 | > 12 | > 12 |

Експлуатаційною практикою доведено неможливість використання однієї оливи у коробках передач та у задніх мостах (особливо у випадку гіпоїдних передач). Традиційні для гіпоїдних передач оливи з високим вмістом присадок викликають надмірне зношування синхронізаторів у коробках передач, які виготовлені з кольорових металів. Висока вартість синхронізаторів із зносостійкої молібденової сталі виключає застосування універсальних трансмісійних олив.

4. Оливи для редукторів з прямозубними шестернями. Промислові редуктори, у тому числі і великогабаритні, менш вибагливі до несучої здатності

олив, ніж гіпоїдні передачі, тому що у більшості з них використовують конічні прямозубі шестерні, що працюють за невисоких температур оливи (60-80 °С). Якщо автотракторні вузли трансмісій представляють собою шестерні, що занурені в оливу, то промислові редуктори можуть змащуватися шляхом примусової циркуляції оливи-рідини, оливним туманом (діаметр крапель менше 30 мкм) або диспергуванням оливи (діаметр крапель 30-300 мкм). У промислових редукторах використовують оливи без присадок або оливи з протизадирними присадками. Використовують також оливи, окиснювальна стабільність та температура застигання яких покращені додаванням відповідних присадок. У порівнянні з шестерними вузлами автотракторних трансмісій інтервали швидкостей вузькі, а температури відносно стабільні, тому в'язкість оливи можна легко підібрати з урахуванням робочої температури. Редукторні мастильні оливи класифікують за ISO (ISO-VG) та DIN 51 519. Вибір редукторних олив для різних умов використання описано у стандартах DIN 51 519 та AGMA. Крім того, існують специфікації окремих фірм на редукторні оливи. Типові показники фізико-хімічних властивостей редукторних олив наведені у табл. 3.23.

5. Способи змащування трансмісійних трибосистем.

1) Мащення диспергованими оливами використовують лише у закритих передачах, при цьому зубчасті шестерні, що занурені у дисперговану систему, знаходяться вище фланців зубів.

2) Циркуляційне мащення з допомогою смоків (помп) використовують у великогабаритних редукторах, у яких диспергування олив неефективне, а також у редукторах з прецизійними парами. Олива подається смоком через відповідні оливопроводи безпосередньо до точок мащення за підвищеного тиску (0,1-0,4 МПа).

3) Мащення оливним туманом використовують переважно для пар тертя машин, що не потребують великої кількості мастильного матеріалу та де невеликі виділення тепла не потребують охолодження оливою. Середовищем – носієм оливи слугує повітря, яке доставляє оливний туман до різних точок мащення. Спосіб дозволяє зменшувати витрати на внутрішнє тертя у порівнянні з пластичними мастилами та створює можливість додаткового охолодження оливи стислим повітрям. Така система мащення забезпечує значну економію оливи, що пов'язано з малим її вмістом в оливному тумані.

4) Мащення під тиском використовується для змащування великогабаритних редукторів за допомогою форсунок, які подають оливу під тиском. Втрати, що виникають при винесенні оливи з повітрям (мащення оливним туманом та під тиском), можна звести до мінімуму шляхом ретельного відділення та збирання оливи.

6. Оливи для черв'ячних редукторів, які передають великі обертові (крутильні) моменти за невеликих своїх габаритів. В цих передачах переважає режим межового тертя, що призводить до відносно великих коефіцієнтів тертя та виділенню тепла. Для досягнення високої ефективності та низьких ступенів зносу протягом тривалої експлуатації редукторів, до мастильної оливи висуваються високі вимоги. Редукторні оливи з невеликим вмістом протизадирних присадок та належним рівнем несучої здатності, які характеризуються значенням ступенів навантаження більше 12 під час випробування на стенді FZG (DIN 51 254), найбільше надаються для цієї мети. Оливи без присадок не задовільняють вимогам за протизносними властивостями. Не підходять для мащення черв'ячних редукторів гіпоїдні оливи, які містять активний сульфур, хлор та фосфор. Вони агресивні по відношенню до кольорових металів та негативно діють на споживі шестерні. Досвід роботи з синтетичними оливами свідчить, що вони за низкою експлуатаційних властивостей перевершують мінеральні оливи для черв'ячних редукторів.

7. Припрацьовувальні редукторні оливи. Ці оливи використовуються головним чином для великогабаритних редукторів. Оливи з сульфур- та фосфор-вмісними присадками використовують для автотракторних задніх мостів з гіпоїдними шестернями. Вони забезпечують як припрацьовувальну дію, так і нормальну експлуатацію. У припрацьовувальних та експлуатаційних оливах, що зазвичай використовуються в автотракторних трансмісіях, сполучають хлорпарафіни з нафтенами або олеатами свинцю, використовують сульфур- та фосфор-вмісні сполуки, наприклад, діалкіл-дитіофосфати, етери тіофосфорної кислоти, вільний сульфур тощо. На стадії припрацьовування ці оливи створюють необхідний рівень зношування та не викликають його при подальшій роботі.

Для гідравлічних муфт та гідротрансформаторів необхідні малов'язкі оливи з невеликим вмістом додатків, але з високою окиснювальною стабільністю. Для простих гідравлічних передач рекомендуються моторні або малов'язкі трансмісійні оливи. Жорсткі вимоги до оливок для тракторних трансмісій призвели до того, що виробники тракторів розробили особливі специфікації на ці оливи. Такі оливи є малов'язкими, мають добрі в'язкісно-температурні характеристики навіть за низьких температур. Вони повинні мати високі протизадирні та антифрикційні властивості для забезпечення низького тертя та зношування, особливо у гіпоїдних передачах задніх мостів та успішного функціонування допоміжних агрегатів та гальм. Вживаються заходи для уніфікування трансмісійних тракторних оливок з відповідним скороченням

кількості їх сортів. Показники фізико-хімічних властивостей гідравлічних рідин та трансмісійних олиव для тракторів наведені в табл. 3.33.

Таблиця 3.33. Фізико-хімічні властивості гідравлічних рідин та трансмісійних олив

| Показник | Гідравлічні рідини для автоматичних трансмісій | Трансмісійні оливи для тракторів | Рідини для гідравлічних муфт | Універсальні оливи 15W-30 |
|--|--|----------------------------------|------------------------------|---------------------------|
| Густина за 15 °С, г/см ³ | 0,882 | 0,887 | 0,887 | 0,893 |
| В'язкість, мм ² /с: | | | | |
| • за 40 °С | 36,3 | 56,2 | 32,5 | 78,6 |
| • за 100 °С | 7,1 | 9,4 | 5,7 | 11,0 |
| Індекс в'язкості | 162 | 150 | 116 | 128 |
| Температура застигання, °С | -42 | -37 | -33 | -30 |
| Вміст фосфору, % (мас.) | 0,06 | 0,11 | 0,03 | 0,16 |
| Сульфатна зольність, % (мас.) | 1,4 | 1,6 | 0,05 | 2,3 |
| Максимальна ступінь навантаження на стенді FZG | 10 | > 12 | 11* | > 12 |
| * За методом FZG A/16.6/140 | | | | |

3.13. Компресорні оливи

1. Оливи для газових компресорів. Складність застосування таких олив полягає в небезпеці потрапляння оливи у компресуєме газове середовище, особливо якщо таким середовищем є окиснювачі або агресивні гази. Вимоги до оливи та критерії її вибору залежать від конструкції компресора, природи та температури газу, який стискається, ступеня його стискання. Поршневі компресори забезпечують найбільш високі ступені стискання, тому для забезпечення ефективної їх експлуатації стосовно олив висуваються високі вимоги. Тоді як середні ступені стискання у турбокомпресорах обумовлюють найменші вимоги до оливи, а ротаційні компресори з максимальним тиском менше 10 МПа та відносно низькими температурами газового середовища займають проміжне положення за вимогами до якості оливи. Олива

використовується не тільки для зниження тертя та зносу, але і для покращення герметизації компримуючого простору та його охолодження.

Стискання вуглеводневих газів (природнього, газів нафтопереробки тощо) використовують поліалкіленгліколи або подібні їм рідини, які погано змішуються з вуглеводнями. Погане змішування з оливою запобігає зниженню в'язкості оливи у робочому просторі та її вимиванню, що може призвести до режиму сухого тертя. У компресорах, що стискають галогени, робочий простір змащують пергалогеноводнями.

Для стискання кисню використовують спеціальні компресори, які працюють без змащення. Поршні таких компресорів ущільнені полімерними композиційними матеріалами. У деяких випадках їх змащують хлорфторвуглеводневими оливами, водою або емульсіями олив. Використання мінеральних або схильних до спалаху синтетичних олив може призвести до вибуху та загоряння, особливо за високих тисків. Робочий простір у компресорах для стискання CO₂ (виготовлення напоїв) із міркувань дотримання санітарних норм слід змащувати фармацевтичною білою оливою відповідної в'язкості.

У компресорах для стискання повітря небезпеку вибуху можна знизити вибором відповідного мастильного матеріалу на основі мінеральної оливи. Із зростанням температури стискаемого повітря на виході із компресуючого простору підвищуються вимоги до окиснювальної стабільності оливи та її здатності запобігати осадоутворенню. Ці вимоги стандартизовані відповідно до DIN 51 506 (табл. 3.34).

Таблиця 3.34. Критерії вибору компресорних олив (для стискання повітря)*

| Група оливи | Температура в кінці циклу стискання (°C) для компресорів | |
|-------------|--|----------------------------------|
| | пересувних, працюючих у гальмівних, сигнальних та інших пристроях транспортних засобів | з накопичувачем стислого повітря |
| VD-L | до 220 | до 220 |
| VC | до 220 | до 160 |
| VC-L | до 220 | до 160 |
| VB | до 140 | до 140 |
| VB-L | до 140 | до 140 |

* у Німеччині обов'язкові.

Із зростанням вимог до пожежонебезпеки, пов'язаної із використанням олів у компресорах для стискання повітря, підвищуються вимоги до окиснювальної стабільності та здатності до нагароутворення. Ці властивості мають винятковий вплив на ймовірність вибуху, особливо у повітряних розподільчих лініях. У присутності високодисперсного оксиду заліза прискорюються процеси окиснення та знижується температура спалаху олів, які знаходяться під тиском (рис. 3.17). За умов високого тиску та температури газового середовища, що стискається, може відбутися спонтанне зниження температури спалаху, особливо, якщо газ не охолоджують з міркувань економії коштів або енергії.

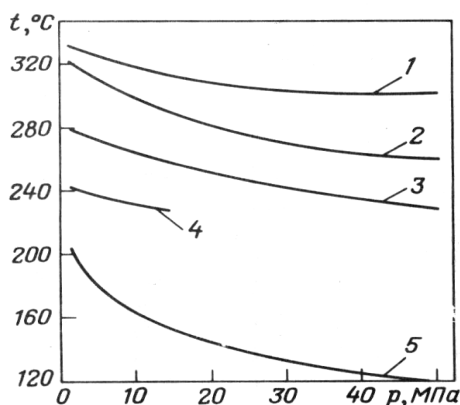


Рис. 3.17. Залежність температури спонтанного спалаху компресорних олів (t) від тиску (p): 1 – важкозаймісті етери фосфорної кислоти; 2 – етери з додаванням іржі; 3 – мінеральна олива; 4 та 5 – мінеральні оливи з додаванням іржі.

Мастильні оливи групи VD-L (табл. 3.35), які відповідають самим високим вимогам, одержують на основі високоочищених базових олів з невисокою здатністю до нагароутворення додаванням інгібіторів окиснення та корозії. Оливи, до яких висуваються менші жорсткі вимоги, одержують на основі рафінатів, що містять необхідну кількість спеціальних присадок. Відповідно до рекомендацій стандарту DIN 51 506 оливи групи Н з відповідною в'язкістю використовують для змащування мобільних компресорних устав на транспортних засобах або у цехах.

Синтетичні мастильні матеріали мають деякі переваги перед мінеральними олівами, хоча вимоги до них ще не повністю розроблені та стандартизовані.

2. Оливи для холодильних машин. Змащування холодильних компресорів має особливості, які стосуються низькотемпературних характеристик олів та їх сумісності з хладагентами. Як і у газових компресорів, змащування контактуючих поверхонь деталей холодильних компресорів не викликає ускладнень. Діапазон використання холодильних олів достатньо широкий: від невеликих до промислових холодильних

агрегатів та судових холодильникових уставів. Холодникова олива, крім змащування, повинна відводити енергію у формі тепла та ущільнювати компресійну камеру та клапани.

Таблиця 3.35. Основні вимоги до компресорних олив (для стискання повітря) за системою DIN 51 506

| Показник | Група олив, клас в'язкості | | | | | | | | Метод випробування за DIN |
|---|----------------------------|---------|----------|-----------|-----------------|---------|----------|-----------|---------------------------|
| | VC і VC-L | | | | VD-L | | | | |
| | 22 | 46 | 100 | 150 | 22 | 46 | 100 | 150 | |
| В'язкість за 100 °С, мм ² /с | 3,8-5,6 | 5,6-9,4 | 9,4-12,6 | 12,6-16,3 | 3,8-5,6 | 5,6-9,4 | 9,4-12,6 | 12,6-16,3 | 51 561 51 562 |
| Температура, °С: | | | | | | | | | |
| •спалаху у відкритому тиглі, мінімум | 175 | 195 | 205 | 210 | 175 | 195 | 205 | 210 | 51 376 51 597 |
| •застигання | -9 | -9 | -9 | -3 | -9 | -9 | -9 | -3 | |
| Вміст води, % (мас.), максимум | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 51 582 |
| Стабільність до окиснення: | | | | | Не потребується | | | | 51 352, ч.1 |
| •збільшення коксового числа після окиснення, % (мас.), максимум | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 2,0 | Не потребується | | | | |
| •максимум коксового числа після окиснення в присутності оксиду заліза, % (мас.), максимум | Не потребується | | | | 2,5 | 2,5 | 3,0 | 3,0 | 51 352 |

Продовження табл. 3.35

| | | | | | | | | | |
|---|--|-----|-----|------|-----------------|-----|-----|-----|---|
| Залишок після відгонки 80 % (об.) оливи за DIN 51 536: • коксове число, % (мас.) максимум, • в'язкість після окиснення за 40 °С, мм ² /с | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,75 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,6 | 51 551 |
| | Не потребується | | | | 140 | 240 | 420 | 600 | 51 558 разом з 51 561, 51 562 або 53015 |
| Зольність | Для групи VC максимум 0,02 % (мас.) оксидної золи; для групи VC-L та VD-L сульфатна зола встановлюється постачальником | | | | | | | | 51 575 |
| Водорозчинні кислоти, реакція | Нейтральна | | | | | | | | 51 558 ч.1 |
| Кислотне число (загальний вміст кислот) | Для групи VC максимум 0,15 мг КОН/г; для груп VC-L та VD-L встановлюється постачальником | | | | | | | | - |
| Вміст асфальтенів | Для групи VC нижче межі кількісного визначення, для групи VC-L не потребується | | | | Не потребується | | | | 51 595 |

Холодникові компресори працюють без доступу повітря, тому окиснювальні процеси в оливі незначні, але термічні навантаження вельми високі (150-160 °С). При використанні оливи з незадовільними властивостями термічні навантаження можуть призвести до утворення вуглеводистих відкладень і, як наслідок, до підвищеного зношування та виходу з ладу секцій компресора. Відкладення можуть бути обумовлені і оливоорозчинними компонентами, похідними від ущільнюючих матеріалів. Оливи з відносно високою в'язкістю краще використовувати у компресорах, що працюють на оливоорозчинних хладагентах, тому що, за рахунок розчинення хладагента в оливі, в'язкість її знижується, забезпечуючи достатні змащувальні властивості.

Текучість холодникових олив за низьких температур оцінюють за методом DIN51 568 (з U-образною руркою). Випробування представляє собою опосередковане визначення в'язкості за умови підсмоктування (підсисання) з одночасним вимірюванням мінімальної температури, за якої олива здатна ще текти.

Головний чинник, що впливає на змішування олив з хладоагентом, це їх хімічна будова. За середніх концентрацій парафінові оливи гірше розчиняються у хладоагенті, ніж нафтові та ароматичні (рис. 3.18). Але хімічна стабільність високоароматичних олив невелика і достатня лише у деяких випадках. Зони несумісності зростають із збільшенням в'язкості, але ефект цей менш виражений, ніж вплив хімічної будови. Діаграми розчинності (рис. 3.18, 3.19) характеризують поведінку олив у системі циркуляції хладоагенту у холоднику. Рециркуляція оливи з випаровувача проходить легше, коли температура розділення падає. Окрім змішуваності має значення і в'язкість суміші олива-хладоагент, що вертається із випаровувача у компресор. В'язкість суміші залежить зазвичай від хладоагента, який використовується (рис. 3.20).

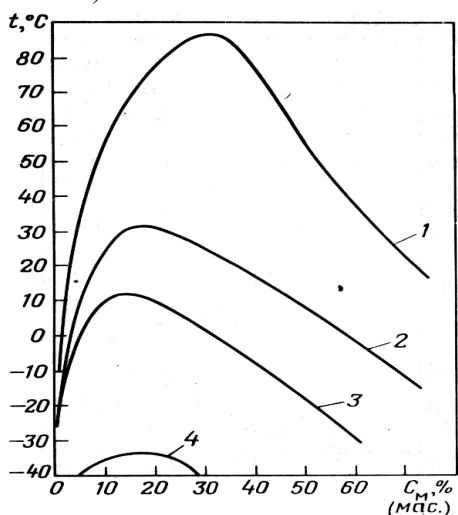


Рис. 3.18. Зміна розчинності холодникових олив у хлордифторметані (C_m , % мас.) з температурою (t): 1 – парафінова базова олива; 2 – змішана базова олива; 3 – нафтова базова олива; 4 – нафтова базова олива з алкілбензолом; над кожною кривою – зона повної розчинності, під кривою – зона частинного розчинення.

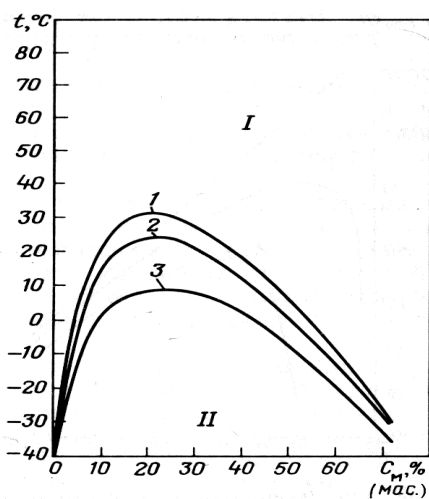


Рис. 3.19. Зміна розчинності нафтових холодникових олив різної в'язкості у хлордифторметані (C_m , % мас.) з температурою (t): 1-3 – олива в'язкістю за ISO VG 68, 46 та 32 відповідно; I – зона повного розчинення; II – зона частинного розчинення.

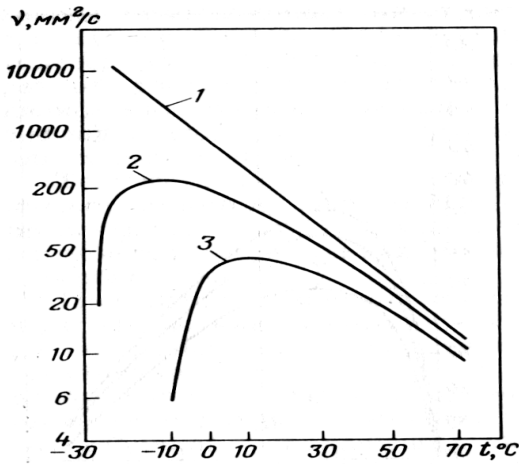


Рис. 3.20. Залежність в'язкості холодної оливи (ν , мм²/с) від температури (t , °С) та максимального вмісту хладагента за певної температури: 1 – чиста олива; 2 – олива з хлордифторметаном; 3 – олива з хлордифтор-метаном.

Під час контакту оливи з галогеновуглеводнем дуже важливою є хімічна стабільність оливи, оскільки реакції між оливою та хладагентом можуть призвести до утворення галогеноводню, який знизить термічну стабільність оливи та збільшить тенденцію до нагароутворення. Хімічну стабільність олив оцінюють за методом «Philipp» (DIN 51 593). Додаткову інформацію про властивості оливи можна отримати під час проведення аналогічних випробувань, але у присутності заліза і/або міді за більш високих температур та тривалості дослідів (рис. 3.21).

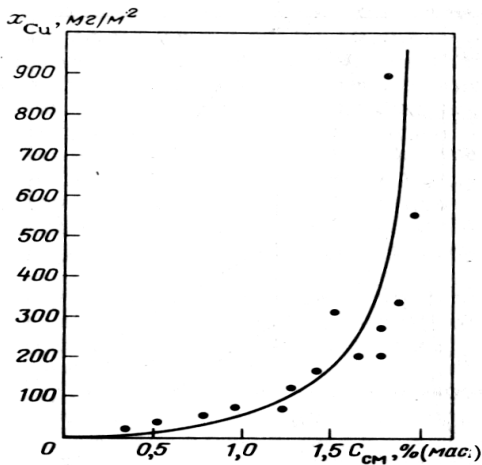


Рис. 3.21. Корозійна стійкість міді (x_{Cu} , мг/м²) у середовищі холодної оливи залежно від вмісту в них оливних смол ($C_{см}$) у присутності хладагента – хлордифторметану за методом запаяної рурки.

Вимоги до холодної оливи стандартизовані у документі DIN 51 503. У цьому стандарті розмежовані вимоги до оливи, що використовуються разом з оливорозчинними хладагентами (група КС) та з нерозчинними в оливі (група КА). Головні вимоги наведені у табл. 3.36, менш важливі властивості можуть прийматися до уваги у спеціальних випадках.

Таблиця 3.36. Основні вимоги до холодникових олив за системою DIN 51 503

| Показник | Група КА | | | Група КС | | | Метод досліджень за DIN |
|--|------------------------|-------|-------|--------------------|-------|-------|--------------------------------|
| | КА 32 | КА 46 | КА 68 | КС 32 | КС 46 | КС 68 | |
| Класи в'язкості ISO VG | 32 | 46 | 68 | 32 | 46 | 68 | |
| Зовнішній вигляд | Прозорі | | | Прозорі | | | |
| В'язкість за 40 °С, мм ² /с: | | | | | | | 51 550 51 561 або 51 562 |
| мінімум | 28,8 | 41,4 | 61,2 | 28,8 | 41,4 | 61,2 | |
| максимум | 35,2 | 50,6 | 74,8 | 35,2 | 50,6 | 74,8 | |
| Температура, °С: | | | | | | | 51 568 51376, ISO 2592 |
| •текучості мінімальна | -25 | -20 | -15 | -25 | -20 | -15 | |
| •спалаху у відкритому тиглі | 160 | 160 | 170 | 160 | 160 | 170 | |
| Кислотне число: | | | | | | | |
| •водорозчинні кислоти, реакція загальна | Нейтральна 0,08 | | | Нейтральна 0,08 | | | 51 558 |
| •кислотність, мг КОН/г, максимум | | | | | | | |
| Число омилення, мг КОН/г, максимум | 0,2 | | | 0,2 | | | 51 559 |
| Зола (оксидна), г/100 г, максимум | 0,01 | | | 0,01 | | | EN 7 |
| Вміст води, максимум: | Нижче межі визначення* | | | – 30** | | | ISO 3373 51 777 |
| г/100г | | | | | | | |
| мкг/кг | – | | | | | | |
| Сумісність з хладагентом, год., мінімум | Не потребується | | | 96 | | | 51 593 |
| Нерозчинні у хладагенті, г/100 г, максимум | Не потребується | | | 0,05 | | | 51 590 |
| *Надійні данні нижче 0,1 г/100 г відсутні внаслідок недостатньої точності визначення. **Використовують для паронепроникних малих камер, для інших – визначення проводять за стандартом | | | | | | | |

Холодникові оливи уявляють собою високоочищені мінеральні оливи, що подібні білим оливам. Їх зазвичай отримують на нафтеневій основі і вони не

містять присадок. Оливи парафінової основи повинні бути ретельно депарафіновані для кращої сумісності з хладоагентами. Присадки, які покращують низькотемпературні, антиокиснювальні та протизношувальні властивості, у ці оливи не додають, тому що, не надаючи особливих переваг, вони створюють небезпеку утворення продуктів розкладу, здатних реагувати з хладоагентами. У випадку підвищених вимог до розчинності оливо у хладоагентах високі результати дають так звані «напівсинтетичні» оливи (суміші мінеральних оливо і алкілбензолів). Нерозведені алкілароматичні сполуки можна використовувати у якості «повністю синтетичних» холодникових оливо, але після видалення шкідливих домішок. Синтетичні та напівсинтетичні оливи з високою термічною стабільністю і високими низькотемпературними властивостями добре змішуються з хладоагентами, проявляючи деякі переваги перед мінеральними оливами, особливо у поєднанні з хлортрифторметаном.

3. Оливи для вакуумних смоків (помп) Для змащування вакуумних помп (смоків), які створюють низьке та середнє розрідження, використовують оливи, що застосовуються для компресорів. Ці оливи використовуються і для змащування поверхонь контактуючих деталей і для вакуумної секції. Вимоги у відношенні стабільності до старіння задовольняють оливи груп C та CL (індустріальні оливи загального призначення) або групи L-TD (оливи для газових компресорів). Для створення високого вакууму необхідна олива з низьким тиском насиченої пари. Тобто для змащування та герметизації вакуумної камери необхідна олива більшої в'язкості, ніж для змащування поверхонь деталей, що труться. Самий високий вакуум досягається за умови використання вузьких оливних фракцій. Присутність низькокиплячих фракцій не тільки негативно впливає на величину вакууму, але й сприяє утворенню оливного туману та його конденсації на деталях пристрою. Для змащування помп (смоків), призначених для високого та надвисокого вакууму, використовують спеціальні оливи з низьким тиском насиченої пари: надвузьких фракції парафінових або нафтових оливо, одержаних за умов молекулярної розгонки, деякі спеціальні товарні оливи. Залежно від в'язкості та меж кипіння їх використовують для змащування поршневих, ротаційних, пароструйних та дифузійних вакуумних помп (смоків). Для цих помп необхідні оливи з високою окиснювальною та термічною стабільністю, тому що у деяких дифузійних помпах температура досягає (260 ± 20) °C. Синтетичні рідини, такі як естери фталевої або себацинової кислот, також використовують для змащування вакуумних помп. Переваги синтетичних оливо полягають у низькому тиску насиченої пари у поєднанні з малою в'язкістю та високими антифрикційними властивостями.

Розділ 4

ТРИБОХІМІЧНІ ОСНОВИ ФУНКЦІОНУВАННЯ ДИНАМІЧНОГО КОНТАКТУ ПОВРЕХОНЬ ТВЕРДИХ ТІЛ, ЗМАЩЕНИХ ОЛИВАМИ

4.1. Трибологічні характеристики і режими змащування вузлів тертя

1. *Трибологічні, а отже і триботехнічні дослідження* мастильних матеріалів (в т. ч. нових і, в першу чергу, біосинтетичних із рослинних олій) спираються на певні базові поняття, уявлення і закономірності фізико-хімії та механіки контакту твердих тіл, які знаходяться під навантаженням і в динаміці їх взаємного руху ковзання чи кочення. Відомо, що механіка контакту твердих тіл описується в триботехніці теорією Герца, основні положення якої відображаються низкою математичних залежностей та ілюструються наочно-графічною моделлю контакту (рис. 4.1).

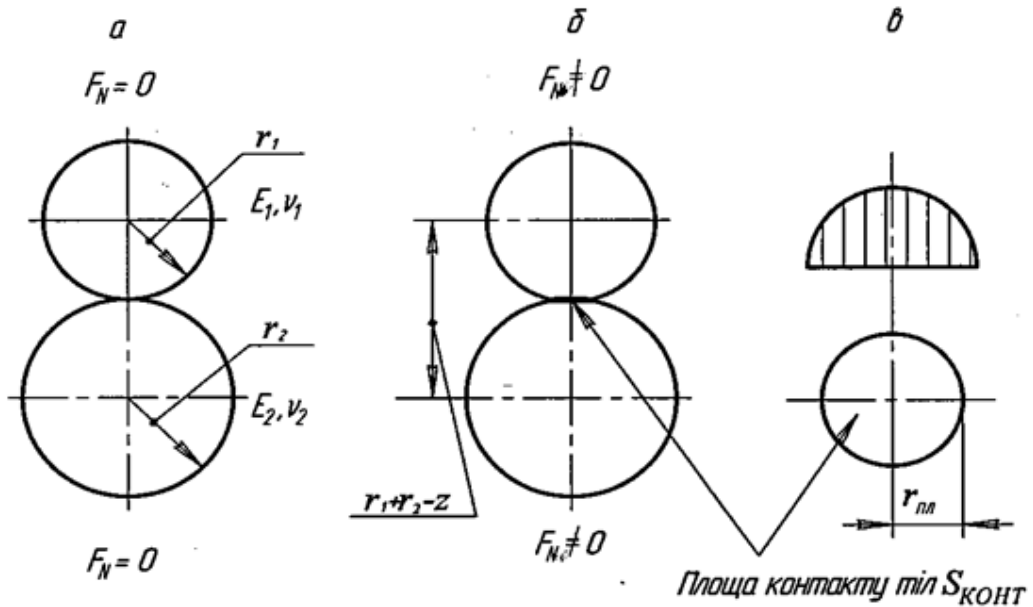


Рис. 4.1. Модельні уявлення про динаміку контакту двох сферичних твердих тіл відповідно до теорії Герца:

а) за умови відсутності нормального навантаження F_N між тілами; б) за умови прикладеного до тіл навантаження F_N ; в) діаграма розподілу тиску за Герцем P_r в межах площі контакту $S_{\text{конт}}$, де: r_1 і r_2 – радіуси тіл; E_1 і E_2 – модулі їх пружностей; ν_1 і ν_2 – їх коефіцієнти Пуассона; z – показник зближення тіл у результаті їх пружної деформації під дією навантаження F_N .

Тиск в зоні контакту Герца (l) в середній його площині визначається за формулою:

$$P_r = \frac{3F_N}{2\pi \cdot r_{nl}^2} [1 - (l/r_{nl})^2]^{1/2} \quad (4.1)$$

де F_N – нормальне навантаження в зоні контакту;

r_{nl} – радіус плями контакту.

Розрахунок радіуса плями контакту (r_{nl}) під дією нормального навантаження F_N виконують за формулою:

$$r_{nl} = (3 r/2 E)^{1/3} \cdot F_N^{1/3}, \quad (4.2)$$

де E – приведений модуль пружності матеріалів контактуючих тіл;

r – приведений радіус кривини контактуючих поверхонь (див. рис. 4.1): $r = r_1 \cdot r_2 / (r_1 \pm r_2)$, знак (-) для випадку внутрішнього контакту.

Підставляючи значення r_{nl} (4.2) у формулу (4.1), одержимо кінцеву формулу для розрахунку максимального тиску P_{max} в ділянці контакту тіл:

$$P_{max} = 0,418 \sqrt{F_N \cdot (E/b \cdot r)}, \quad (4.3)$$

де b – ширина циліндрів;

Розрахунок площі контакту $S_{конт}$ виконують за формулою:

$$S_{конт} = \pi \cdot r_{nl}^2 = \pi (3r/2E)^{2/3} \cdot F_N^{2/3}. \quad (4.4)$$

Показник зближення Z тіл (див. рис. 4.1) за рахунок пружного деформування розраховують за формулою:

$$Z = [9/(4E^2 \cdot r)]^{1/3} \cdot F_N^{1/3}. \quad (4.5)$$

2. Квaziстатичний контакт Герца можна розглядати як модель процесу передачі через поверхню контакту механічної енергії із формуванням специфічної (для конкретної трибосистеми) міжповерхневої плівки різної стабільності. Виходячи із виразу (4.5), можна розрахувати потенціал ΔU пружного деформування контактуючих тіл:

$$\Delta U = 2/5 [9/(4E^2 \cdot r)]^{1/3} \cdot F_N^{5/3}. \quad (4.6)$$

Обернені значення E і r , тобто величини: $1/E$ і $1/r$ – так звані еквівалентні модуль пружності і радіус кривини відповідно розраховують за формулами:

$$1/E = 1/2 [(1-\nu_1^2)/E_1 + (1-\nu_2^2)/E_2]; \quad (4.7)$$

$$1/r = 1/r_1 + 1/r_2 \quad (4.8)$$

3. Серед низки послідовних процесів, які мають місце у перебігу контакту поверхонь твердих тіл слід особливо виділити процес їх пластичного деформування за підвищених навантажень. Причому, ефект пластичного деформування поверхонь визначається не лише під дією високих навантажень (вторинний процес), а, в першу чергу, впливом трибохімічно-активного мастильного середовища, яке під дією поверхнево-активних молекул ММ викликає фізико-хімічну перебудову наночарів поверхонь твердих тіл (сталей, інших стопів, металів) з пониженням їх твердості. Саме цей процес визначає

межі застосування певних положень теорії Герца, які пов'язані з критерієм пружно-пластичного переходу, що оцінюється показником пластичності ψ :

$$\psi = (E/H) \cdot (\sigma^* / \beta)^{1/2}, \quad (4.9)$$

де E – приведений модуль пружності;

H – твердість;

σ^* – середнє відхилення висот вершин шорсткості поверхні;

β – середня висота нерівностей.

Якщо значення $\psi < 0,6$, то контакт повинен бути пружним практично за будь-яких навантажень. За умови ж коли для більшості поверхонь $\psi > 1$, то на частині площі контакту буде відбуватись пластична плинність, яка обумовлена тим, що майже за будь-якого контакту має місце певна пластична контактна деформація нерівностей. Оскільки поверхні мають нерівності малого радіуса кривини, пластична плинність виникає на реальних площадках контакту (A_r) навіть за малих навантажень, причому значення A_r прийнято визначати за формулою:

$$A_r = F_N / p_y, \quad (4.10)$$

де p_y – межа текучості більш м'якого матеріалу контактуючих твердих тіл.

Отже, майже в будь-якому трибохімічно-активованому контакті має місце два явища одночасно: а) перенесення маси поверхневих шарів матеріалів; б) розсіювання механічної та інших форм енергії внаслідок пластичного деформування нерівностей контактуючих твердих тіл.

З точки зору фізики і хімії поверхонь кристалічних тіл вони характеризуються досить різким порушенням періодичності їх кристалічних решіток у порівнянні з об'ємними властивостями таких тіл. Така різка деформованість поверхневих кристалів обумовлює певні особливості поверхонь:

1) здатність їх до структурного переорієнтування на рівнях як будови, так і енергетики кристалів;

2) взаємодію поверхонь твердих тіл із зовнішнім середовищем (зокрема змащувальним) за рахунок адсорбції, хемісорбції, окиснення, комплексоутворення тощо з утворенням між ними плівки специфічної структури;

3) змінення функціональних властивостей поверхонь як результат впливу процесів оброблення поверхонь, зокрема: утворення механічно-ущільненого шару, текстурування поверхонь, виникнення полів внутрішніх напруг тощо.

4. У трибологічних процесах значну роль відіграє адгезія поверхонь, яка обумовлена дією між ними ван дер Валсових сил і металічних зв'язків –

основних причин адгезії полімерів і металів. Якщо ван дер Валсові поверхневі сили виразити через поверхневу енергію σ , то її значення складають величини від 0,02 Дж/м² до 0,04 Дж/м². Такі сили діють між всіма матеріалами контактної пари, які можна зблизити на відстань порядку нанометрів. Але завдання змащувальних середовищ (олив, мастильних композицій) всіляко зменшувати адгезійні взаємодії поверхонь вузлів тертя. Сумарний ефект адгезії залежить меншою мірою від таких важливих чинників:

1) пружно-пластичної поведінки контактуючих твердих тіл, яка визначає розмір реальної площі контакту A_r і на якій діють фактичні поверхневі сили;

2) впливу пружних напруг на ефективність розділення контакту (для тіл із низькою пластичністю);

3) наявності поверхневих плівок і поверхневих нерівностей, які понижують адгезійну взаємодію формуванням між ними енергетично стійких змащувальних наноплівочок товщиною h .

5. Експериментальне вивчення адгезійних взаємодій (F_A – сила адгезії) між контактуючими поверхнями під дією нормальної сили F_N зводиться до руйнування адгезійного зв'язку і вимірювання сили F_A , необхідної для розділення поверхонь. Відношення двох сил: F_A/F_N носить назву коефіцієнта адгезії a . Середнє значення цього коефіцієнта для різних металів залежить від їх твердості за Віккерсом. Ця залежність виявляє дві особливості:

1) коефіцієнт a знижується як з підвищенням твердості, так і з підвищенням модуля пружності та поверхневої енергії;

2) значення коефіцієнта a розрізняються для різних типів кристалічних структур: найменшу адгезію виявляють метали з гексагональною решіткою щільної упаковки атомів; метали з такою решіткою за стандартної температури мають лише три базові системи ковзання (тобто обмежену можливість ковзання), а отже і меншу адгезію у порівнянні з об'ємно- і гранецентрованими металами.

Оскільки два контактуючих твердих тіла «вносять» певну частку в адгезійний зв'язок, то його міцність, по суті, є характеристикою поверхневої взаємодії. *Отже, міру адгезії слід розглядати в трибології не як властивість матеріалу* (подібно, наприклад, модулю пружності як системно незалежного параметру), *а як величину, яка притаманна цілісній трибосистемі*. Тобто, адгезійну поведінку матеріалів пари тертя розглядають як явно «системно залежну характеристику». При заміні двох поверхонь однією поверхнею розділу між тілами, саме ця поверхня має меншу поверхневу енергію, тобто має місце вивільнення енергії при такій заміні. Зміна енергії на одиницю площі контакту $\Delta\gamma$ відображають формулою:

$$\Delta\gamma = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}, \quad (4.11)$$

де буква « γ » – відображає різні форми поверхневої енергії, а саме: γ_1 – сфери, γ_2 – площини, γ_{12} – поверхні розділу між ними.

Аналіз показує, що необхідно прикласти на кінцеву розтягуючу силу F_N^* , щоби відірвати сферу від площини. Значення F_N^* не залежить від того, чи притиснуті тіла одне до одного зовнішньою силою, чи ні. Її розраховують за формулою:

$$F_N^* = 3/2\pi \cdot r \cdot \Delta\gamma \quad (4.12)$$

Отже, в аналітичній оцінці ефективності трибологічних процесів у вузлах тертя слід приймати до уваги синергетичний вплив багатьох чинників контактної взаємодії, а саме: механіки, фізики і хімії контакту, зокрема:

1) характеристики поверхні: топографію, шорсткість, кривину профілю тощо; склад поверхні, зокрема адсорбовані шари;

2) утворення контакту: механіка, фізика і хімія;

3) особливості межі розділення контакту.

6. Доведено, що така важлива характеристика роботи вузла тертя, як коефіцієнт тертя f , залежить від синергетичного впливу комплексу фізичних величин, а саме: в'язкості η , швидкості ковзання v за умов сталої об'ємної температури змащувального середовища та нормального навантаження F_N (або тиску P), тобто від функціонального параметру, який представлено добутком як цих величин ($\eta \cdot v \cdot F_N^{-1}$), рис. 4.2.

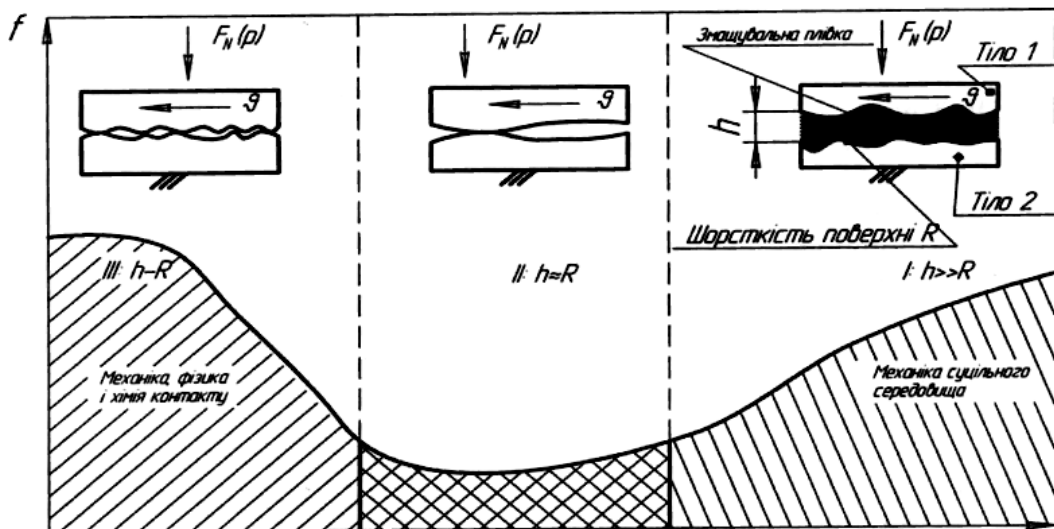
Виходячи з сутності такого функціонального параметру та з урахуванням деяких інших величин, зокрема: форми контактуючих поверхонь, природи матеріалів пари тертя, параметрів роботи вузла тертя та товщини h змащувальної плівки між поверхнями, в трибології прийнято виділяти умовно три основних режими змащування (рис. 4.2):

I – гідродинамічний або пружно-гідродинамічний (ПГД) режим мащення;

II – частинно ПГД або змішаний режим мащення;

III – межовий режим змащування.

7. У режимі I тверді поверхні розділені неперервною плівкою оливи, товщина якої більше характеристики жорсткості R поверхні. Опір руху обумовлений внутрішнім тертям оливи. Трибологічна поведінка трибосистеми визначається реологією змащувального середовища і може бути розрахована або оцінена методами механіки рідин. Оскільки за цього режиму немає прямих фізичних контактів поверхонь, то процеси зношування майже відсутні, крім втомлюваного та кавітаційного зношування чи рідинної ерозії.



Комплексний параметр: $\eta \cdot v \cdot F_N^{-1}$

Рис. 4.2. Схематичні уявлення про режим змащування трибосистем у формі кривої Штрибека:

f – коефіцієнт тертя; v – швидкість ковзання; η – в'язкість мастильного матеріалу, F_N – нормальне навантаження трибовузла; h – товщина змащувальної плівки; R – величина жорсткості поверхні; I, II, III – ділянки, що описують режими змащування.

8. Якщо ж за умов ПГД-змащування знижується в'язкість чи швидкість, чи зростає навантаження, то плівка оливи стає все тонше і зазор між поверхнями зменшується, а отже і з'являються перші контактні взаємодії нерівностей контактних поверхонь. Тобто виникає режим II частинно ПГД-змащування, за якого навантаження сприймається частково плівкою, а частково контактуючими нерівностями поверхонь. За цього режиму в принципі можливі всі механізми зношування, з урахуванням впливу й мастильної плівки.

9. Якщо умови роботи трибосистеми в режимі II зміщуються вліво за кривою Штрибека (рис. 4.2), то число взаємодій нерівностей в межах площі контакту зростає, а товщина плівки зменшується до декількох мономолекулярних шарів і менше. Відповідно система переходить в режим III – межове змащування. За цього режиму об'ємні реологічні властивості олив стають менш важливими, а навантаження майже повністю сприймаються деформацією нерівностей. Очевидно, що фізико-хімічні взаємодії в межах поверхонь розділу трибосистеми «тверде тіло – олива – тверде тіло» визначають характер тертя і зношування в системі.

Якщо розглядати оливу нестискаємою, а процес в трибосистемі ізотермічним, то вплив тиску p на в'язкість η_p описується рівнянням в експоненціальній формі:

$$\eta_p = \eta_0 \cdot \exp(ap), \quad (4.13)$$

де η_0 – динамічна в'язкість за атмосферного тиску і температури t_0 ;
 a – п'єзокоефіцієнт в'язкості.

Наприклад, при тиску за Герцом $p_r \approx 1$ ГН/м², в'язкість мінеральної оливи зростає у 10⁶ разів у порівнянні із її значенням за атмосферного тиску. Вплив швидкості ковзання і контактного тиску на температури як поверхневого шару, так і власне самої оливи, свідчить про суттєву роль нагріву в зоні входу оливи, який, у свою чергу, знижує в'язкість і п'єзокоефіцієнт в'язкості, і, отже, визначає товщину плівки. Саме тому в ПГД-режимі слід нехтувати впливом жорсткостей поверхонь і можливістю контактів нерівностей. Урахування таких впливів приводить до поняття частинного (змішаного) режиму змащування.

Характерним параметром змішаного режиму є параметр λ як відношення теоретичної (ізотермічної) товщини плівки h_0 для рівних поверхонь до жорсткості R поверхонь:

$$\lambda = h_0 / \bar{R} \quad (4.14)$$

$$\bar{R} = (R_{a1}^2 + R_{a2}^2)^{1/2} \quad (4.15)$$

Значення \bar{R} розраховують на основі легко вимірюваного середньо квадратичного R_a значення висот вершин нерівностей. Відношення λ важливе не лише з точки зору встановлених меж працездатності оливи та руйнування плівки в контактах кочення і ковзання, але й з точки зору використання в описуванні послідовності змінення режимів змащування:

- 1) якщо $3 < \lambda < 5$, то ПГД – плівка повністю розділяє контактні поверхні;
- 2) якщо $\lambda \approx 3$, то виникають перші контакти нерівностей, тобто досягається ділянка частинного ПГД-змащування – мінімум на кривій Штрибека (рис. 4.2);
- 3) якщо λ сягає певного мінімуму, наприклад менше 0,4, то режим змащування змінюється на межовий (рис. 4.2).

Межовий режим характеризується такими особливостями:

- 1) тверді поверхні розміщені так близько між собою, що між нерівностями створюється помітний контакт в середовищі наноплівки оливи;
- 2) гідродинамічні явища і вплив об'ємних реологічних властивостей оливи малі чи несуттєві;
- 3) трибологія вузла тертя визначається поверхневими взаємодіями між тонкими змащувальними граничними шарами і твердими поверхнями.

Внаслідок цих особливостей, процеси, що визначають трибологічну поведінку твердих поверхонь, мають місце і за умов межового змащування, а саме:

1) механіка контакту, процеси пружного і пластичного деформування нерівностей;

2) фізика і хімія контакту синергетичні діям поверхневих сил і трибохімічно-активного середовища оливи;

3) процеси тертя, особливо «зрізання» адгезійних з'єднань і деформування нерівностей шорстких поверхонь;

4) процеси зношування у формі поверхневої втомлюваності, стирання, адгезії і трибохімічних реакцій.

10. За умов межового змащування велика роль відводиться механізму утворення спеціальних за структурою і енергетичною стійкістю плівок на межі розділення «тверде тіло – олива – тверде тіло», на які суттєво впливає мастильне та зовнішнє середовища. Такі плівки «виконують» специфічну роль, зокрема: створюють умови, що зменшують число прямих взаємодій твердих тіл, а також понижують опір зсуву при взаємному русі поверхонь і плівки. Краще всього цей режим реалізується за умов межової плівки із довгих молекулярних ланцюгів оливи, які виявляють певні властивості:

1) міцне міжланцюгове зчеплення перешкоджає проникненню нерівностей поверхонь і тим самим зменшує зношувальність;

2) знижують міцність на зрізання (на зсув), зниження коефіцієнта тертя;

3) підвищують точку топлення квазітвердої плівки аж до високих температур процесів вузлів тертя.

Стосовно механізмів межового змащування та формування стійких квазітвердих плівок між поверхнями належної уваги заслуговує трибохімія використання мастильних матеріалів, а отже і розуміння структури та властивостей основних їх типів, а також присадок до базових оливи.

Враховуючи значення загально визнаного в трибології трибохімічного чинника змащувальних середовищ та його визначальний вплив на механізми змащування, а отже і на показники надійності і ефективності роботи вузлів тертя, розроблені моделі трибологічних процесів тертя і зношування контактуючих поверхонь з урахуванням ролі трибохімічної активності змащувальних середовищ (рис. 4.3). Експериментально доведено, що змащування базовими мінеральними оливами без присадок за механізмом межового мащення відповідає критеріям найнижчої трибохімічної активності (низькі значення дипольного моменту μ та діелектричної проникності ϵ , тощо), а отже і виявляють досить низькі триботехнічні показники, зокрема: високі значення коефіцієнту тертя та зношувальності, низькі навантажувальні

характеристики ($P_{кр}$, $P_{зв}$) тощо (рис. 4.3 а). Причина таких низьких триботехнічних показників криється у практично повній відсутності трибо-хемічно-активного механізму утворення специфічних за будовою і енергетичною стійкістю наноплівок між контактуючими поверхнями. В даному випадку має місце лише механічне утворення так званих оксидних плівок у досить інертному середовищі мінеральних олів.

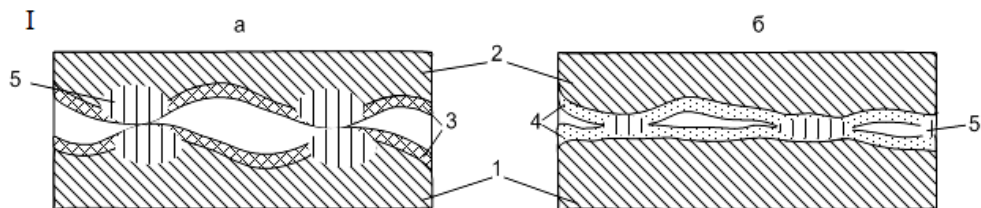
11. Зовсім іншу змодельовану картину маємо у випадку змащування трибохімічно-активними мастильними матеріалами нового типу – біосинтетичними, одержаними на основі хімічно-модифікованих технічних олій, зокрема, їх оптимізованих композицій. У цьому випадку має місце утворення досить специфічних за структурою і енергетичною стійкістю наноплівок, зокрема: сервовітної, трибополімерної або квазітвердої евтектичної, які здатні створювати ефект «вибіркового перенесення металів, особливо міді» із забезпеченням високих антифрикційних і протизношувальних показників роботи вузлів тертя (рис. 4.3 б).

Моделі трибологічних і трибохімічних процесів тертя та зношування контактуючих поверхонь вузлів тертя за умов змащування двома типами олів наведені на рис. 4.3.

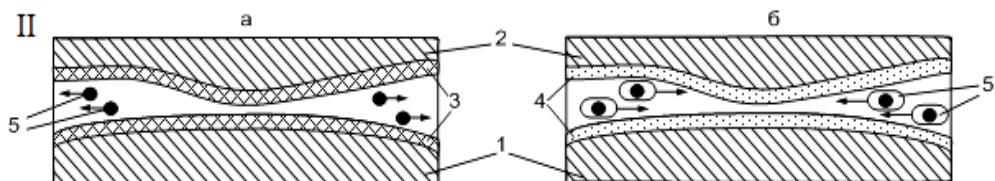
Важливо відмітити деякі особливості олів цього типу: по-перше, вони практично відсутні серед традиційних мінеральних олів; по-друге, враховуючи важливість цього типу олів для сучасних трибосистем їх можна створювати за системними підходами. Одним із найбільш перспективних підходів є хімічна модифікація природних, дешевих і доступних естерних матеріалів – технічних олій, які до того ж вже самі, в силу специфічності будови, виявляють високі антифрикційні властивості.

12. Ще одним напрямком є одержання синтетичних олів із мінеральної сировини. Такі оливи виявляють визначальні функціональні властивості, які досягаються шляхом заздалегідь спланованого і ціленапрявленого синтезу. Причому, очевидно, що ці два підходи до створення хімічно-активних і трибо-хемічно-активних олів не рівнозначні з техніко-економічної точки зору: більш простим і доцільним є шлях хімічної модифікації олій як поновлювальної і екологічно-безпечної сировини з перетворенням їх в біосинтетичні матеріали, тоді як значно складнішим і дорожчим є напрямок одержання із синтетичних проміжних продуктів на основі нафтохімічної сировини синтетичних олів. Такі оливи за рахунок вмісту в молекулах хімічно-активних груп [зокрема: гідроксильних (OH), естерних (-C(O)-OR'), етерних (=CH-O-CH=), амінних (-NH₂, -NHR), амідних (-C(O)-NH₂)] характеризуються певним ступенем полярності, яка вимірюється значеннями дипольного моменту молекул (μ , D) та діелектричної проникності (ϵ).

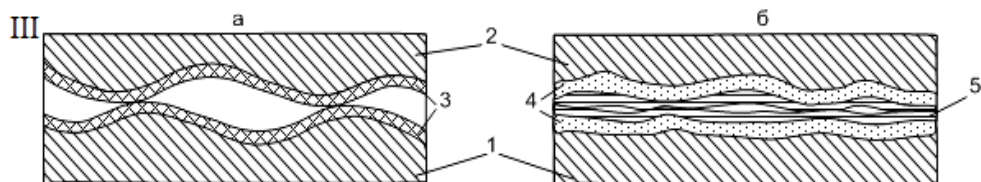
Відповідно до значень μ і ϵ такі оливи виявляють досить специфічні і надзвичайно важливі для процесів тертя функціональні властивості, зокрема: поверхневу активність, а отже й певний рівень гідрофільності та здатності емульгувати і диспергувати середовище, яке «омивається» такими оливами.



Поширення деформацій в ділянках контакту поверхонь: а – деформації поширюються в товщу металу поверхні; б – деформації поширюються лише в сервовітній плівці.



Динаміка руху частинок зношеного металу (5) в оливному змащувальному середовищі за умов: а – коли незаряджені частинки оксидів (5) оксидної плівки чинять абразивну дію на поверхню; б – коли активовані адсорбованими оливами частинки (5, міцели) сервовітної плівки (4) як заряджені зосереджуються в щілинах і здатні змащувати поверхні.



Два різних типи наноплівки в ділянці контакту відповідно до двох режимів змащування: а – оксидна плівка (3); б – сервовітна чи трибopolімерна плівки (5).

- 1 – сталь; 2 – бронза; 3 – оксидні плівки; 4 – сервовітна плівка;
- 5 – трибopolімерна плівка.

Рис. 4.3. Моделі трибологічних і трибохімічних процесів тертя та зношування контактуючих поверхонь вузлів тертя за умов змащування двома типами олив: а – межове мащення; б – мащення новими біосинтетичними оливами чи біооливами – присадками з ефектом «вибіркового перенесення» (ВП).

Саме такі оливи, виявляючи певну хімічну активність, здатні вступати в хімічні взаємодії двох типів:

1) у взаємодії, які експериментально підбирають з метою використання в процесах спрямованої хімічної модифікації молекулярних структур олив з набуттям ними бажаних, наперед визначених властивостей;

2) у трибохімічні взаємодії, які мають місце за умов тертя між хімічно-активними оливами і активованими поверхнями металів з утворенням певної будови і властивостей плівок, що запобігають інтенсивному зношуванню, заїданню поверхонь, а також корозії металів.

Практика використання олив такого типу показала, що вони за рахунок полярності і поверхневої активності їх молекул ведуть себе в трибосистемах з точок зору як трибохімічного механізму, так і позитивного впливу їх на експлуатаційні показники подібно запропонованій ще в 70-80-х роках ХХ ст. спеціальній групі присадок, які умовно (і часто необґрунтовано) називають «трибopolімерутворюючими». Такі присадки в мастильних композиціях на основі навіть досить інертних парафінових олив сприяють утворенню стійких за жорстких умов тертя (високих значень навантажень, температур та швидкостей ковзання) квазітвердих плівок типу «евтектичних стопів» або сервовітних прошарків.

Оцінити трибологічну поведінку різних за механізмом утворення і природою межових плівок, які умовно прийнято розглядати як квазітверде продовження поверхонь контактуючих твердих тіл, пропонуємо проаналізувати підтверджену нашими експериментами графічні залежності коефіцієнту тертя f від температури різних за природою змащувальних середовищ (рис. 4.4).

Трибологічний аналіз цих залежностей переконливо ілюструє позитивний вплив полярності, отже, і поверхневої активності молекул змащувальних середовищ (базових олив та мастильних композицій на їх основі) на коефіцієнт тертя. Отже, за рівнем узгодженості між функціонально пов'язаними чинниками, а саме: полярності – поверхневої активності змащувальних середовищ, які відображені на рис. 4.4, та триботехнічної ефективності, їх можна умовно оцінити такою послідовністю (за критерієм зростання позитивного впливу): мінеральна олива (1) → композиція (2) → композиція (3) → нова біосинтетична олива (4) → нова біосинтетична олива – присадка (5).

13. Оливи біосинтетичного чи синтетичного походження, молекули яких містять в структурі вуглецевих ланцюгів певну кількість олефінових (...-CH=CH-...) чи (i) дієнових (...-CH=CH-CH=CH-..., ...-(CH₂-CH=CH-)₂ ...) фрагментів, є також досить реакційно здатними, причому їх реакційна здатність характеризується двоїстою своєю спрямованістю:

1) з одного боку, вона дає можливість хімічно модифікувати їх у функціональні похідні (сульфідні, епоксидні, гідроксидні тощо);

2) з іншого – брати участь в трибохімічних процесах вузлів тертя, зокрема таких як комплексоутворення, трибоолігомеризація тощо.

Отже, коли мова йде про функціонування трибосистем з межовим мащенням, то мають на увазі процеси формування межової плівки в перебігу

трибохімічних реакцій на поверхнях контакту. Важливо констатувати, що такі плівки є сприятливими за жорстких умов експлуатації у вузлах тертя з межовим мащенням. Таким чином, межові плівки можна розглядати як квазітверді фізико-хімічні структури, або, інакше кажучи, «квазітверде продовження твердого тіла».

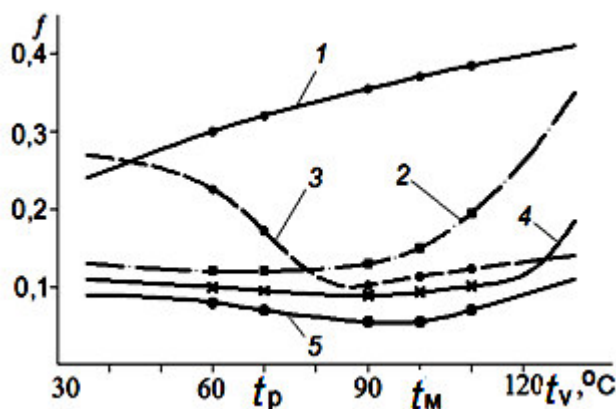


Рис. 4.4. Залежність коефіцієнта тертя f трибосистеми з межовим режимом функціонування ($\lambda \leq 0,4$) від температури в об'ємі середовища t_v та рівня трибохімічної активності змащувального середовища:

1 – неполярна мінеральна базова олива I-20A; 2 – композиція на основі I-20A + 2 % 12-оксістеаринової кислоти (12-ОН-Н-St); 3 – композиція на основі I-20A + 3 % мас. поліфункціональної присадки ДФ-11; 4 – базова біосинтетична олива етгліріприцол-20; 5 – біосинтетична олива, присадка етгліріпол-SPN-; t_p – температура трибохімічних реакцій; t_M – температура топлення металічного мила.

14. Порівняння техніко-економічних і екологічних чинників виробництва і використання сучасних мастильних матеріалів (мінеральних, синтетичних та нових біосинтетичних, композиційних) спирається, в свою чергу, на порівняння головних функціональних характеристик, які в кінцевому підсумку обумовлюють експлуатаційні показники (табл. 4.1).

4.2. Визначення функціональних та експлуатаційних показників паливо-мастильних матеріалів методами триботехнічних випробувань

Відомо, що визначення функціональних властивостей і експлуатаційних показників ПМ-матеріалів базуються на розроблених методах і технологіях випробувань, якість яких залежить від досконалості і асортименту необхідних приладів і устаткування.

Таблиця 4.1. Порівняння головних функціональних властивостей основних типів традиційних та нових біосинтетичних (із олій) базових олив галузі мастильних матеріалів

| Властивості | Базові мінеральні оливи | Базові синтетичні оливи | | | Біосинтетичні оливи (із олій) |
|---|-------------------------|------------------------------------|---------------------|---------------------|-------------------------------|
| | | Естери двоосновних карбових кислот | Поліалкілен гліколі | Силоксани | |
| Текучість | помірна | дуже добра | добра | відмінна | добра |
| В'язкісно-температурна характеристика | задовільна | відмінна | добра | - | добра |
| Температура кристалізації (замерзання), низько-температурні властивості | незадовільні | добрі | добрі | відмінна | добрі |
| Стійкість до окиснення (з інгібіторами) | помірна | дуже добра | незадовільна | дуже добра | добра |
| Сумісність з мінеральними оливами | - | добра | незадовільна | незадовільна | добра |
| Трибохімічна активність (без присадок) | низька | дуже добра | добра | добра | відмінна |
| Зносостійкість у вузлах тертя | помірна | дуже добра | добра | помірна | дуже добра |
| Гідролітична стабільність | відмінна | помірна | добра | добра | помірна |
| Антикорозійність | відмінна | помірна | добра | добра | добра |
| Розчинність присадок | відмінна | дуже добра | помірна | незадовільна | добра |
| Набрякання еластомерів | часткове | помірне | часткове | часткове | помірне |
| Антифрикційні властивості | добрі | дуже добра | добрі | помірні | відмінні |
| Термостабільність | помірна | добра | добра | дуже добра | добра |
| Вогнестійкість | незадовільна | помірна | помірна | помірна | помірна |
| Біорозкладаємість, % | низька 20-25 | низька 30-40 | помірна 40-50 | низька 35-40 | висока 80-90 |
| Вартість у порівнянні із мін-оливами | низька (1) | висока, у 5-7 разів | висока, у 3-6 разів | висока, у 6-9 разів | помірна, у 1,2 – 2 рази |

1. Сертифікований випробувальний стенд FZG – A/8; 3/90 (Німеччина), з прямозубними циліндричними шестернями кільцевої швидкості $v = (0,00383 n_1)$, м/с, де n_1 – число обертів ведучої шестерні; її швидкість 2170 об./хв., швидкість ковзання μ_{max} в межах від $0,44v$ до $0,67v$. Призначений для випробувань в основному трансмісійних і гідравлічних олив і композицій за

стандартизованою методикою DIN 51354, яка передбачає виконання низки операцій, процедур за певних оптимізованих умов.

Вид змащування шестерень – зануренням в оливу, об'ємом 1,25 л з температурою $t = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ (при запуску).

Термін випробовування на кожному ступені навантаження – $\tau = 15$ хв.

Всього ступенів навантаження – 12, кожна з яких відповідає певному навантаженню від 99 Н до 15830 Н.

В перебігу випробувань визначають:

- а) навантаження задиру як мінімальне навантаження до задиру;
- б) інтенсивність зношування за показниками: втрати маси Δm , мг або питоме зношування W , (мг/кВт·год.).

Еталонна випробувальна олива – SAE-20W/20, температура в об'ємі в інтервалі від $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Вимоги випробувань повинні відповідати специфікації Mil-L-2104B та DIN 51354 (АНУ).

2. Сертифікована випробувальна машина тертя (трибометер) – чотирикулькова машина тертя (ЧКМТ) в різних варіантах, у т.ч. ЧКМ-1, ЧКМ-КТ, СКТ тощо. Методика і технологія базується на низці операцій, процедур і стандартизованих умов випробування.

Технологія випробовування на ЧКМ тертя:

- кульки із сталі ШХ 15 (60HRC) діаметром 12,7 мм;
- ступінчастість навантаження;
- швидкість обертання – 1470 об./хв.; температура олії – $20\text{ }^{\circ}\text{C}$; об'єм олії в чашці – 10 мл;
- час роботи на кожній ступені – 15 хв.;
- мінімальна кінематична в'язкість олії $v_{50} = 25\text{ мм}^2/\text{с}$;
- визначали d_3 , мм нижніх шарів за кожного навантаження, графік « d_3 -P».
- термін прикладання вісьового навантаження з визначенням навантажувального заїдання $P_{кр}$ складала 60 с (від 200 Н до $P_{кр}$ і далі від $P_{кр}$ до 3700 Н);
- навантажувальну здатність олів визначають за залежністю тиску P_k (відношення нормального навантаження N_i на одну кульку до площадки плями зношування d_3 , мм в кінці 60-ої секунди випробувань) від тиску P_n як відношення навантаження N_i до площадки пружної деформації d_r , мм за Герцем.

Протизношувальні властивості визначають за результатами випробувань на навантажувальну здатність із використанням значень діаметрів плям: зносу d_3 ; та за Герцем. В цьому випадку узагальнений показник зношування u (УПЗ) розраховують за формулою:

$$y = \sqrt{1/n \sum_{i=1}^n (d_{\zeta^3} - d_{a^3}) / d_{a^3}}, \quad (4.16)$$

де n – кількість ступенів навантаження, за яких вибирали d_{ζ_i} і d_{a_i} (мм).

3. Випробування зразків базових олів і мастильних композицій на трибометрі типу СМЦ-2, який функціонує за схемою «ролик – колодка». Технологічні особливості функціонування трибометра:

а) матеріали трибодинамічного механізму трибометра:

– ролик діаметром 50 мм із модифікованого чавуну марки СЧ-32-52, що має структуру перліту з мілкими пластинчатими включеннями графіту;

– колодка виготовлена із сталі 40Х твердістю HRC 40;

б) еталонне змащування моторною оливою Esso-SAE 10W-40 (напівсинтетична; об'ємна температура від 65 °С до 70 °С).

Умови випробовування базуються на черговості циклів «рух – зупинка», зокрема:

а) розгін до швидкості ковзання 1,05 м/с з миттєвим гальмуванням;

б) циклічність «пуск за 4,5 с – зупинка на 3 с», які реалізуються послідовно один за одним, без перерви, загальна кількість циклів $N = 500$;

в) оцінювання трибологічних характеристик проводять в період пуску за максимального моменту тертя: діаметр плям зношування (d_{zn}), інтенсивність зношування (I_{zn}), навантаження: критичне (P_{kp}) та зварювання ($P_{зв}$).

4. Порівнюють функціональні і триботехнічні характеристики нових біосинтетичних мастильних матеріалів із характеристиками кращих традиційних зразків низки базових олів, які відрізняються походженням, будовою і властивостями.

1) базові оливи мінерального походження:

– веретенна олива АУ (АУП), ОСТ 38 01412-86, середньої в'язкості, глибоко селективно очищена (зокрема глибоко депарафінізована, нафтового складу, без присадок, працездатна в інтервалі температур від (- 35 °) до + 90 °С;

– індустріальна олива І-20А, селективно очищена, середньої в'язкості, дистилатна;

– авіаційна олива МС-20, ГОСТ 21743-76, селективного очищення, використовують для приготування композицій з мінеральними олівами типу МС-8п, а також для моторних олів і мастил;

– трансмісійна олива ТС-14.5, ТУ 38 101110-86, вироблена із низькосірчистих нафто-парафіністих нафт, використовується для приготування трансмісійних олів та як дисперсійне середовище пластичних мастил.

2) *базова синтетична олива Orites 210-DS*, закордонного виробництва, складу естерів спиртів C_8 і дикарбонових кислот типу себацінової; сприятливої в'язкісно-температурної залежності, використовується для приготування мастильних мінерально-синтетичних композицій високих функціональних і триботехнічних показників.

5. Для порівняння функціональних і триботехнічних характеристик нових біосинтетичних мастильних матеріалів запропоновані крапці зразки традиційних товарних мастильних композицій різних галузевих призначень.

1) *моторна мастильна композиція М-6/12-Г₁* для форсованих двигунів, що працюють на бензині АІ-95; виготовлена з базової оливи І-20А з композицією полі функціональних присадок.

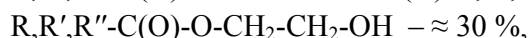
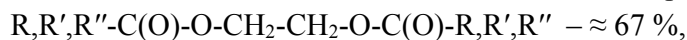
2) *авіаційна мінеральна мастильна композиція МС-8п, ОСТ 38101163-78*, найпоширеніша якісна олива на основі селективно очищеної нафтової базової оливи з комплексом присадок; для газотурбінних двигунів дозвукових і надзвукових літаків.

3) *авіаційна синтетична композиція ІПМ-10, ОСТ 3801294-83*, якісна олива з комплексом присадок, високої термоокисної стабільності, пологої (сприятливої) в'язкісно-температурної залежності.

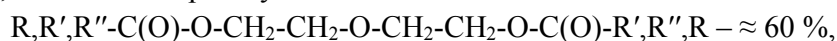
4) *трансмійна мінеральна композиція ТАД-17і, ГОСТ 23652-79* з оптимізованою композицією присадок (*i* – імпортоною), в тому числі і SP-присадкою, з високим значенням ІВ, працездатна в інтервалі від (- 25 °С) до + 140 °С, використовується для ведучих мостів і коробок передач легкових автомобілів.

6. *Нові біосинтетичні оливи із технічних олій та мастильні композиції на їх основі представлені базовими біооливами та біооливами-присадками.* Базові біооливи:

1) *біоолива «ет-гліріпол»* – гліколізована етилен-гліколем ріпакова олія (ріпол) за двома варіантами каталізу (лужного і кислотного) з одержанням суміші моно- і ді- естерів етиленгліколя (1 2 2) і ВЖК, похідних від ріполу, а також незначної кількості моно-окси- і діокси-ацилгліцеринів (3 і 4):



2) *біоолива «діет-гліріпол»* – гліколізована діетиленгліколем (діет-) ріпакова олія (ріпол) з одержанням моно-(1) і ді-(2) – естерів діетиленгліколя і ВЖК, похідних від ріполу:



$R_3R'R''\text{-C(O)-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ – $\approx 25\%$, решта – моно-оксі- і діоксі-ацилгліцерини як побічні продукти – залишки триацилгліцеринів олії.

3) біоолива «ет-гліріприцол-20» – гліколізована композиція двох олій (компол) ріполу з додаванням рицинової кислоти (рицолу) – ріприцол-20 (ріпол + 20 % рицолу) як суміш моно- і ді- естерів етиленгліколю і ВЖК, похідних як від ріполу, так і від рицолу, в складі якого практично один тип ВЖК – залишки рицинолевої (12-оксі-9-октадека-енової) кислоти. Отже, визначальною особливістю даної біооливи є більш високий вміст ОН-груп за рахунок введених в перебігу реакції в структуру естерів залишків рицинолевої (або оксі-олеїнової) кислоти: $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-CH=CH-(CH}_2\text{)}_7\text{-C(O)-}$, які обумовлюють появу більш сприятливих функціональних властивостей нових біоолив.

7. Біосинтетичні оливи, які одержують цілеспрямованим хімічним модифікуванням первинної (природної, недосконалої функціонально) структури Т-олій дають можливість синтезувати новий тип мастильних матеріалів – біоолив-присадок різного призначення, які поєднують в собі також базових нових біоолив.

Нові базові біооливи характеризуються низкою визначальних особливостей, зокрема:

1) повною суміщувальністю їх зі всіма традиційними мастильними матеріалами (тобто розчинність в мінеральних і синтетичних середовищах);

2) високою поверхневою активністю, обумовленою високим вмістом у структурі естерів функціонально активних ОН-груп, а отже і високими значеннями μ та ϵ (див. вище);

3) трибохімічною активністю олив на контактуючих поверхнях вузлів тертя, яка забезпечує: з одного боку, формування між поверхнями стійких до жорстких умов тертя змащувальних плівок (особливо за умов межового змащування), а з іншого боку, ефективну і надійну роботу вузла тертя;

4) здатністю молекул таких олив хімічно взаємодіяти із сполуками – носіями традиційних (для відомих поліфункціональних присадок) хімічних первнів, зокрема фосфору Р(III) і Р(V), бору В(III) тощо.

Хімічні реакції одержання таких біоолив-присадок пов'язані із взаємодією базових біоолив з такими сполуками:

а) пентасульфідом фосфору P_2S_5 ;

б) трифенілфосфіном $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$;

в) бензотриазолом $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{NH}$.

Із декількох одержаних біоолив-присадок для порівняльного аналізу пропонуємо одну – ет-гліріпол-ДФ-біо як SPN-присадку поліфункціональної

дії, а саме: протизношувальної і протизадирної, мийно-диспергувальної, загущуючої, антикорозійної тощо.

8. Особливості триботехнічних випробувань тісно пов'язані з трибологічними властивостями мастильних матеріалів, що виявляються в процесах тертя та зношування тісно пов'язані з механізмами тертя, зношування та їх закономірностями. Розрізняють антифрикційні, протизношувальні та протизадирні властивості мастил. Іноді сукупність цих складних трибологічних характеристик ще називають змащувальною здатністю або несучою спроможністю змащувального шару. Зазначені характеристики мастил як функції їх складу, реологічних властивостей, їх зміни за певних умов експлуатації – зумовлені об'ємно-поверхневою, адсорбційною, хемосорбційною та трибохімічною діями. Трибологічні властивості мастил визначають за результатами випробувань на тертя та зношення з використанням різних машин тертя (трибометрів). Використання різних трибометрів з певною метою, умови випробувань і деякі їх результати розглянуті на прикладі такого специфічного типу мастильних матеріалів як мастильно-холодникові засоби (МХЗ) для обробки металів (табл. 4.2).

9. Стандартизовані методи оцінювання протизношувальних та протизадирних властивостей – це дослідження на чотирикульковій машині тертя ЧКМ-1 (ГОСТ 9490) і в перебігу яких визначають трибологічні властивості рідких та пластичних мастильних матеріалів, які використовують для змащування поверхонь тертя.

Трибологічні властивості мастильного матеріалу визначали на чотирикульковій машині тертя ЧКМТ (рис.4.5).

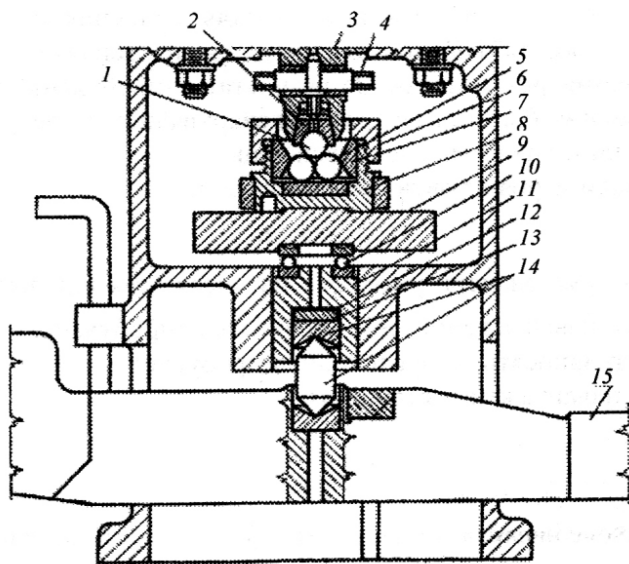


Рис. 4.5. Схема вузла тертя чотирикулькової машини тертя:

- 1 – верхня кулька; 2 – патрон; 3 – шпindelь;
- 4 – шпилька; 5 – три нижні кульки; 6 – мутра;
- 7 – шайба; 8 – чашка; 9 – диск; 10 – упорна вальниця;
- 11 – втулка; 12 – спиждова прокладка; 13 – гумова прокладка; 14 – ножова опора;
- 15 – важіль змінних ваг.

Таблиця 4.2. Методи визначення трибологічних характеристик мастильно-холодникових засобів (МХЗ) різного типу для обробки металів: машини тертя, порівняльні умови випробувань

| Нормативний документ на метод | Пара тертя в трибометрах | Температура випробування, °С | Частота обертання (коливань) w^{-1} (Гц) | Характерне навантаження, Н (кГс) | Трибологічні характеристики, що визначаються | Вид машини тертя |
|-------------------------------|--|------------------------------|--|--|---|--|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Протизношувальні властивості | | | | | | |
| ГОСТ 9490-75 | Чотирикулькова (ЧКМТ) | 20 | 1460 | 196 (20); 392 (40) | Діаметр плями зносу, d_{zn} | ЧКМ-К, ЧКМ-К1М**; ЧМТ-1 |
| ASTM D 4172-94 | Чотирикулькова (ЧКМТ) | 75 | 1200 | 147 (15); 392 (40) | Діаметр плями зносу, Scar Diameter | Falex Four-Ball Wear Test Machine; ЧКМ-К1М |
| ASTM D 6425-99 | Машина СМЦ: куля-площина, зворотнопоступовий рух | 50 | 50 | 300 | Діаметр плями зносу, W | Optimol SRV; ВПС-1** |
| ASTM D 2670-81 | Машина Фалекса: мосяжний стрижень між V-подібних сталевих блоків | 78 | 290 | Умовна за пружиною | Знос стрижня | Falex Pin and Vee Block Test Machine |
| Протизадирні властивості | | | | | | |
| ГОСТ 9490-75 | Чотирикулькова (ЧКМТ) | 20 | 1460 | Ступінчасте (по 10 с) збільшення від 196 (20) до 9800 (1000) | Навантаження зварювання, R_{zv} . Критичне навантаження, $R_{кр}$. задиру, I_3 . | ЧКМ-К, ЧКМ-К1М; ЧКМ-1 |

Продовження табл. 4.2.

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|--|--|--------|------|--|---|---|
| ASTM D 2783-88 | Чотирикулькова (ЧКМТ) | 20 | 1760 | Ступінчас-те (по 10 с) збільшення від 196 (20) до 7840 (800) | Навантажен-ня зварю-вання, Weld Point. Аналог «I ₃ » Load Wear Index | Falex Four-Ball Extreme Pressure (EP) Test Machine; ЧКМ-К1М |
| ASTM D 3233-84 | Машина Алмен-Віланда: стрижень між V-подібних блоків | 52 | 290 | Неперерв-не збіль-шення або сту-пінчас-те з кроком 1112 | Критичне навантажен-ня зупинки руху | Falex Lubricant Tester |
| ASTM D 2782-01 | Блок-кільце (схема Тімкена) | 20 | 800 | Ступінчас-те (по 10 хв) від 6 фунтів | Критичне навантажен-ня появи слідів скоринга, ОК-чинник, ОК Load | Машина тертя Тімкена; Falex-1 модиф.; МТТ-1** |
| Антифрикційні властивості | | | | | | |
| ГОСТ 23.221-84 | Чотирикулькова (ЧКМТ) | 20-350 | 1 | 98 (10) | Температу-ри: критичні, хімічної модифікації | МАСТ-1; ТЗТ-1** |
| ASTM D 5183-95 | Чотирикулькова (ЧКМТ) | 75 | 600 | Ступінчас-те від 98 (10) до 392 (40) | Коефіцієнт тертя | Falex Four-Ball Wear Test Machine; ЧКМ-К1М |
| ASTM D 6425-99 | Машина СМЦ: куля-площина; зворотньо-поступовий рух | 50 | 50 | 300 | Зміни коефіцієнта тертя протягом 2 год. | Optimol SRV; ВПС-1 |
| У всіх методах, крім ASTM D 2670-81, пара тертя виготовлена зі сталі | | | | | | |

Масильні матеріали випробували за заданих осьових навантажень, після чого визначали такі показники: критичне навантаження $R_{кр}$, навантаження зварювання $R_{зв}$ та індекс задиру I_3 . Випробування складались із серії визначень; кожне визначення виконували на новій пробі масильного матеріалу та чотирма

новими кульками. Вузол тертя машини ЧКМ-1 представляє собою піраміду з чотирьох сталених кульок, що контактують між собою (рис. 4.5).

Апаратура, реактиви і матеріали: машина тертя ЧКМ; сталеві кульки діаметром $(12,7 \pm 0,0006)$ мм; мікроскоп; секундомір або лабораторний таймер; розчинник; шпатель; медична корпія. Перед початком випробування всі деталі машини та кульки промивають розчинником у витяжній шафі і просушують. У перебігу випробувань на трибометрі визначають: критичне навантаження $P_{кр}$, навантаження зварювання $P_{зв}$ та індекс задиру I_3 . Кульки закріплюють у шпинделі машини та чашці для мастильного матеріалу. Мастило завантажують так, щоб кульки були повністю занурені в ньому. Чашку з мастилом поміщають у машину і задають початкове навантаження (198 Н). Для попередження деформації кульок слід уникати навантажень ударом. На таймері машини встановлюють необхідний час випробування $(10 \pm 0,2)$ с і проводять випробування.

Після випробування знімають навантаження, виймають робочий вузол тертя з машини і протирають нижні три кульки від мастила. Діаметр плям зношення кожної кульки визначають під мікроскопом у двох напрямках (горизонтальному і вертикальному). Замінивши кульки у шпинделі машини та в робочій чашці, виконують ряд випробувань, щоразу визначаючи діаметр плям зношування і з кожним випробуванням збільшують навантаження на один ступінь відповідно до методики ГОСТ 9490 з метою визначення значень $P_{кр}$ і $P_{зв}$.

Індекс задиру розраховують за формулою:

$$I_3 = \sum Q / n, \quad (4.17)$$

де $\sum Q$ – сума значень умовного навантаження від початкового до кінцевого навантаження;

n – кількість випробувань.

Умовне навантаження становить:

$$Q = P \frac{d_A}{d_i} = P (d_T / d_i), \quad (4.18)$$

де Q – осьове навантаження, кг/см²;

d_T – діаметр площі пружної деформації за Герцем при навантаженні P_i ,

мм;

d_i – діаметр площі пружної деформації під час i -го випробування, мм.

10. Антифрикційні властивості мастильних матеріалів (ММ)
оцінювали температурним методом за ГОСТ 23.221-84 на трибометрі КТ-2 як спецваріанті машини ЧКМ. Ступінчасто піднімали температуру від 25 °С до

350 С та вимірювали момент тертя (розраховували коефіцієнт тертя). В якості критеріїв температурної стійкості були прийняті:

1) *критична температура* ($t_{кр}$) – мінімальна об'ємна температура за якої відмічалось різке зростання коефіцієнта тертя як чинника початку процесу фізичної десорбції молекул поверхнево-активних ММ, які утворили межовий змащувальний шар;

2) *температура хімічного модифікування* ($t_{хм}$), з досягненням якої зникають стрибкові зміни коефіцієнта тертя з переходом у режим плавного ковзання як результат реакції трибо-хімічно-активованих біоолив та присадок з поверхнею металу і утворенням на ній хімічно-модифікованого змащувального шару.

11. Первневий аналіз поверхонь тертя кульок із сталі ШХ15 після випробувань на машинах тертя ЧКМ-1 та КТ-2 проводили за допомогою Оже-спектрофотометра РНТ-660 фірми Physical Electronics. Очищення поверхні і пошаровий аналіз проводились шляхом травлення поверхні йонами аргону із швидкістю від 3,0 нм/хв. до 30,0 нм/хв. залежно від пришвидчуючої напруги. Емісія ОЖЕ-електронів із поверхневих шарів металу здійснювалась за допомогою растрової електронної гармати з параметрами електронного пучка: енергія – від 0,1 кеВ до 10,0 кеВ, струм – від 10^{-9} А до 10^{-5} А, діаметр – від 0,5 мкм до 5,0 мкм. Реєстрація ОЖЕ – електронів проводилась в однократному режимі сканування з безпосереднім виведенням інформації на комп'ютер.

Встановлено, що введення до складу мастильних композицій на основі інертних базових (традиційних і дешевих) олив трибохімічно більш активних (за значеннями показників поверхневої активності μ і ε) олив в кількості більше 10 % мас. є надзвичайно сприятливим чинником з точки зору підвищення експлуатаційної ефективності мастильних матеріалів. Хоча обидві з різних за будовою, функціональними властивостями, техніко-економічними і екологічними характеристиками олив як трибо-хімічно-активних компонентів: синтетичних і біосинтетичних (із олій) є майже однаково сприятливими для галузі ММ, проте слід відмітити і суттєву різницю між ними за певними критеріями:

1) синтетичні оливи одержують із непоновлювальної, вичерпуваної сировини, і крім того вони є значно вартіснішими і екологічно досить небезпечними;

2) біосинтетичні оливи, на противагу, походять із поновлювальної сировини, є значно доступнішими і дешевшими, екологічно безпечнішими (зокрема за рівнем біорозщеплюваності).

Крім того, доведено, що на триботехнічну ефективність ММ значно впливає наявність не лише трибо-хімічно-активних компонентів олив, але й

якісних, перевірених тривалим терміном використання, присадок. Нами порівняні в перебігу випробувань на трибометрах ЧКМ і КТ-2 тіж самі оливи і мастильні матеріали з низкою кращик присадок, як традиційно відомих в галузі ММ, зокрема: S-присадки ДБДС та кращої SP-присадки ДАДФ – Zn(Ba) (або ДФ-11), а також нової біосинтетичної (із ріпола) SPN-присадки.

Причому, результати випробувань (табл. 4.3.) переконують у досягненні синергетичного ефекту від одночасно взаємодіючих трьох чинників:

1) такі компоненти, як трибо-хімічно-активні біо-оливи, навіть за мінімальним вмістом ($\approx 10\%$ мас.) у композиціях, суттєво покращують її триботехнічну ефективність;

2) найкращими є присадки представлені за алгоритмічною послідовністю: ДБДС \rightarrow ДФ-11 \rightarrow «етгліріпол-ДФ-біо» і за цією ж послідовністю сприяють посиленню триботехнічної ефективності мастильних композицій;

3) поєднання трибо-хімічно-активних олив – компонентів із вмістом їх вже 10% мас. з кращими присадками (особливо новою біооливою-SPN – присадкою із олій) чинить сприятливий синергетичний ефект з досягненням найкращої експлуатаційної ефективності ММ.

Результати Оже-електронного аналізу плям зносу кульок із сталі, випробуваних за різних навантажень свідчать, що за малих навантажень (нижче критичного $P_{кр}$) Оже-спектрограма для зразків з SP-присадками (традиційною ДФ-11 чи новою – ДФ-біо) окремо, а також разом з новими біо-оливними компонентами практично ідентичні. У випадку ж навантажень близьких до навантажень зварювання ($P_{зв}$) на Оже-спектрограмах зразків, випробуваних у формі композицій з присадками і новими біооливними компонентами зафіксовано зростання вмісту легуючих первнів (сульфуру і фосфору) в межах від 2,5 до 3,0 разів, а також кисню від 1,25 до 1,5 разів (рис. 4.6).

12. 3 метою визначення рівня впливу температури на процеси формування стійких за умов навантажень межових змащувальних шарів були проведені випробування спеціальних дослідних зразків на трибометрі КТ-2. Для виключення впливу декількох О-ТрХімАкт – оливних компонентів, а також смол готували спеціальні зразки на основі інертної, деароматизованої білої оливи з додатками модельної оливи-О-ТрХімАкт – етглірприцол-20 в різних концентраціях від 0% до $1,5\%$.

Випробування довели, що додавання цієї біосинтетичної оливи (із композицій двох олій типу ріприцол-20), суттєво збільшує температурну стійкість хемо-адсорбованого на поверхні металу шару, утвореного за участю молекул якісних присадок: ДФ-11 і етгліріпол-ДФ-біо. При цьому $T_{кр}$ зростає від $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $165\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 4.7).

Таблиця 4.3. Вплив О-вмісних олив як трибо-технічно-активних (О-ТрХімАкт) компонентів (S- чи SP-) на триботехнічну ефективність мастильних композицій, сформованих із них та базової мінеральної оливи (БМінОл) ТС-14.5

| Базова олива + олива як О-ТрХімАКТ компонентів, С _о % мас. | Триботехнічні показники | | | | | |
|---|--|----------------------|----------------------------|----------------------|-------------------------|---------------------------------------|
| | Р _{зв} , Н | | | d _{зн} , мм | | |
| | За присутності присадок (-пр.) С _{пр} = 1,0 % | | | | | |
| | S-пр. ДБДС | SP-пр. ДФ-11 | SPN-пр. етгліріпол -ДФ-біо | Спр. ДБДС | SP _{пр.} ДФ-11 | SPN _{пр.} етгліріпол -ДФ-біо |
| 1 БМінОл ТС-14,5 без О-ТрХімАкт компонентів, С _о ~0%, μ → 0; ε → 0 | 2230 | 2730 | 3040 | 0,95 | 0,87 | 0,75 |
| 2 Композиція із ТС-14,5 + синтетична олива ¹ ХС-40-діізо-октил-себацінат, С _о ≈16%, μ >0; ε >0 вмістом: 10 20 30 | 2460 2720 2510 | 3600 3450 3300 | 3530 3530 3570 | 0,85 0,85 0,82 | 0,80 0,78 0,73 | 0,70 0,68 0,62 |
| 3 Композиція із ТС-14,5 + біосинтетична олива ² етгліріприцол-20, С _о ≈14,5%, μ >0; ε >0 причому μ ₂ >μ ₁ ; ε ₂ >ε ₁ вмістом: 10 20 30 | 2690 2800 2830 | 3270 3380 3450 | 3500 3530 3660 | 0,75 0,70 0,70 | 0,65 0,60 0,62 | 0,60 0,57 0,58 |

У табл. 4.3.позначено:

1 – [R-CH₂-O – C(0) –CH₂]₂ – (CH₂)₄, де R-CH₂-O – залишок ізооктанола в складі молекул оливи;

2 – R, R'R''(OH)-C(O) –OAlk, де Alk – C₄H₉, - C₆H₁₂(C₂H₅);

Примітка. С_о, % мас. – вміст кисню у % мас; μ, μ₁, μ₂ - дипольні моменти (Кл· м) та ε, ε₁, ε₂ – діелектричні сталі як критерії поверхневої активності олив; ДБДС – протизадирна присадка – дибензил-дисульфід C₆H₅-CH₂-S-S-CH₂-C₆H₅; ДФ-11 – поліфункціональна присадка – SP-діалкіл-дитіо-фосфат –Zn або (Ba); ет-гліріпол-ДФ-біо – нова поліфункціональна присадка – етиленгліколевий естер ВЖК від ріполу і P₂S₅ + бензтриазол (БТА); Р_{зв} – навантаження зварювання, Н; d_{зн} – діаметр плям зношування кульок із сталі ШХ 15 після випробувань на ЧКМ чи КТ-2.

Із рис. 4.7 видно, що в композиціях із досить активним О-ТрХімАкт - компонентом фізико-хімічні процеси модифікування поверхні тертя реалізуються інакше на поверхні, що контактує з «білою» оливою. Із збільшенням концентрації О-компонентів на поверхні металу величина T_{кр} зростає від 165 °С до 180 °С, тоді як із введенням традиційної присадки ДФ-11

$T_{кр}$ знижується на 15 – 25 °С, що обумовлено явищем конкурентної хемосорбції на рівні більш сильної міжмолекулярної взаємодії між активними компонентами і оливою.

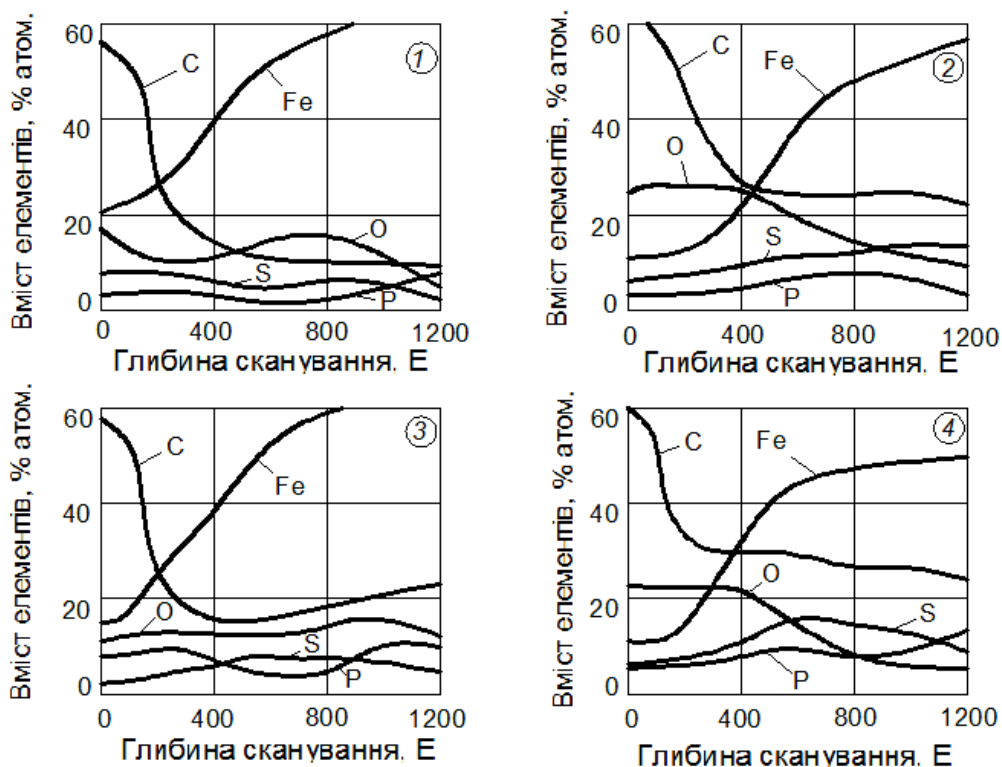
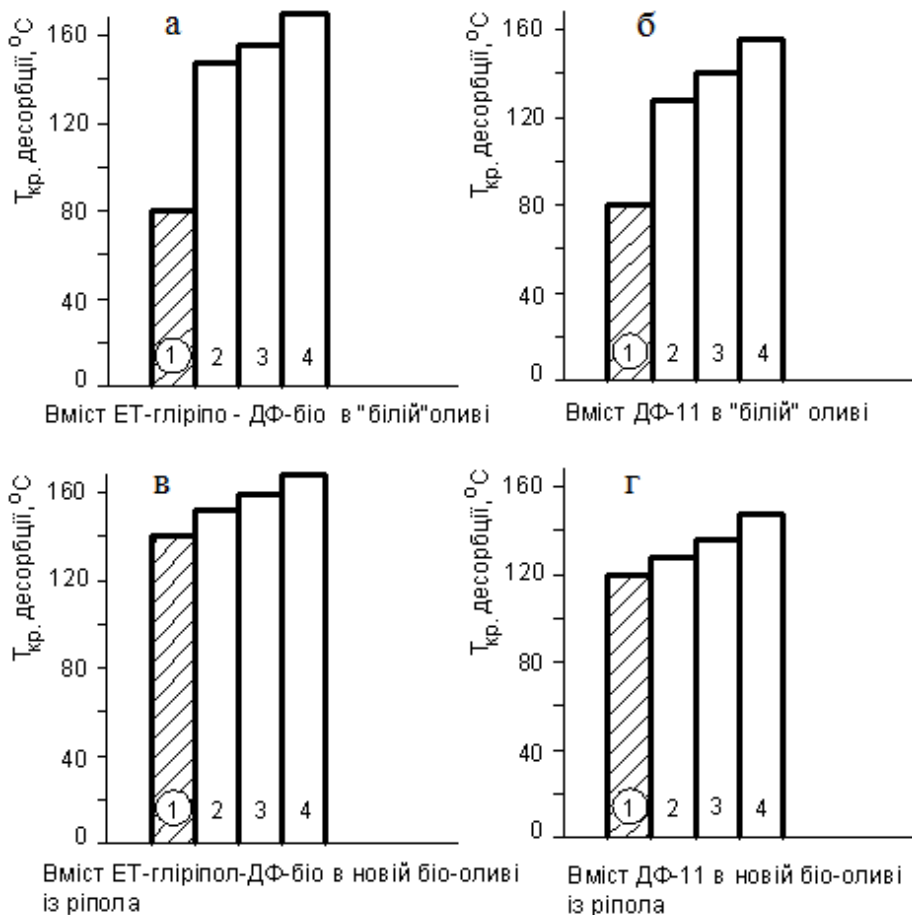


Рис. 4.6. Первневий склад поверхонь тертя сталі ШХ 15 після випробувань двох типів мастильних композицій із двома типами SP-присадок:
 1, 3 – синтетична олива ХС-40 + ТС 14,5 із ДФ-11 та ет-гліріпол- ДФ-біо;
 2, 4 – біоолива ет-гліріприцол-20 + ТС-14,5 із ДФ-11 та ет-гліріпол-ДФ-біо.

З метою пошуку взаємозв'язку між температурою вузла тертя і складом та будовою модифікованих змащувальних шарів (за умови одночасної присутності в композиціях сульфур-фосфорних присадок та О-вмісних біо-компонентів) плями зносу, одержані за 120 °С і 270 °С випробувань на трибометрі КТ-2, досліджували ОЖЕ-спектральним аналізом (рис. 4.8). Вибір температури обумовлений певними міркуваннями: $t = 120$ °С перевершує $T_{кр}$ для композицій з ДФ-11, але менше цього показника з біо-оливою ДФ-присадкою. За 270 °С для обох зразків завершується процес хімічного модифікування і саме в цьому випадку слід провести порівняльний аналіз поверхонь тертя.



Концентрації присадок у двох типах оливних середовищ:

1 – 0%; 2 – 0,5%; 3 – 1,0%; 4 – 1,5%

Рис. 4.7. Вплив типу і концентрації двох типів присадок: традиційної ДФ-11 і нової оливи-присадки-ДФ-біо на рівень критичної температури ($T_{кр}$) десорбції в середовищах двох типів: а – ЕТ-гліріпол-ДФ-біо в «білій» оливі; б – ДФ-11 в «білій» оливі; в – ЕТ-гліріпол-ДФ-біо в біо-оливі зі ріпола; г – ДФ-11 в біо-оливі зі ріпола.

Як видно з рис. 4.8, основна відмінність ОЖЕ-спектрограм досліджуваних зразків за 120 °С і 270 °С полягає у різному вмісті сульфуру і фосфору в поверхневому шарі. Очевидно, що за $T_{кр} > 80$ °С має місце не стільки десорбція присадки з поверхні тертя, скільки початок процесу її активної хімічної взаємодії з металом. Присутність О-активних компонентів, окрім формування стійкого межового адсорбційного шару (зростання $T_{кр}$ від 80 °С до 165 °С), блокують процес хімічної взаємодії ДФ-11 з металом, зміщуючи його в ділянку більш високих температур і більшої інтенсивності. Про це свідчить

вдвічі більший вміст S і P у поверхневому шарі. Дослідження на ЧКМ показують, що за умови зростання навантажень до 400 Н і вище (в ділянці $P_{кр.}$), O-активні біо-компоненти різко інтенсифікують процеси розкладання S-P-вмісних присадок з подальшим хімічним модифікуванням поверхні тертя сполуками їх розкладання. Пухка плівка сульфідів-фосфідів-оксидів, яка при цьому утворюється, характеризується малим опором зсуву, що призводить до зниження показника $P_{кр.}$

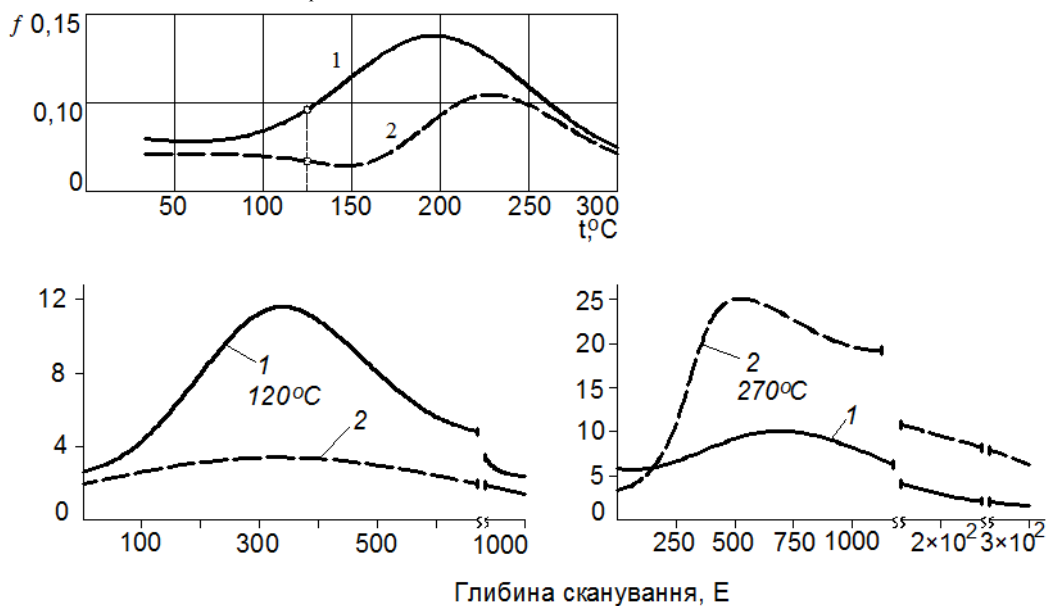


Рис. 4.8. Вплив біооливи ет-гліріприцол-20 на антифрикційні властивості (за значеннями коефіцієнта тертя f) і первневий склад поверхні тертя після випробувань на трибометрі КТ-2 зразків на основі "білої" оливи з присадкою ДФ-11: 1 – композиція з ДФ-11; 2 – теж саме + 5 % біооливи присадки ет-гліріпол-ДФ-біо.

Таким чином, цими дослідженнями доведено, що, за умов температури середовища, яка нижче температури хімічного модифікування $T_{хм}$ (від 150 °С до 180 °С), нові O-вмісні трибо-хімічно-активні біооливи (так само, як і аналогічні, але значно вартісніші, менш доступні і екологічно безпечні, синтетичні оливи) здатні блокувати процеси хімічної взаємодії S, P-вмісних присадок з поверхнею металу, знижуючи корозійно-механічне зношування та покращуючи протизносні, протизадирні властивості. За температур, які відповідають початку перебігу хімічних реакцій (вище інтервала від 180 °С до 200 °С), O-вмісні $TrX_{імАкт}$ – компоненти прискорюють процес хімічного модифікування поверхонь тертя легуючими первнями присадок. Все це за умов синергетичного впливу всіх чинників, які діють в умовах функціонування змащених вузлів

тертя призводить до покращення протизадирних властивостей, особливо за умов надвисоких навантажень.

13. Метод випробувань згідно із стандартом ASTM D 5706 призначений для визначення протизношувальних характеристик мастильних матеріалів в умовах високочастотних лінійних коливань. Для випробування використовують машину SRV (Schwingung, Reibung, Verschleiss) – коливання, тертя, зношування, рис. 4.9). Випробування здійснюють за таких стандартних умов: діапазон ступеневого навантаження від 100 Н до 1200 Н з кроком 100 Н; витримування – 2 хв. на кожному кроці; частота коливання – 50 Гц; амплітуда коливання кулі – 1,00 мм. Цей лабораторний метод випробувань можна застосувати для швидкого визначення протизношувальних характеристик мастильних матеріалів, які використовують у вузлах тертя, що функціонують за схемою герцівського точкового контакту в умовах високих швидкостей чи режиму «пуск-зупинка» за температур, регламентованих технічними умовами на мастильний матеріал.

Схему контакту згідно зі стандартом ASTM D 5706 показано на рис. 4.9. Суть методу полягає в тому, що сталеві кулька (1) здійснює коливальні рухи під певним незмінним навантаженням на поверхні сталевий диск (2). У результаті коливального руху на поверхні диска залишається слід зношення, який є показником протизношувальних властивостей мастильного матеріалу.

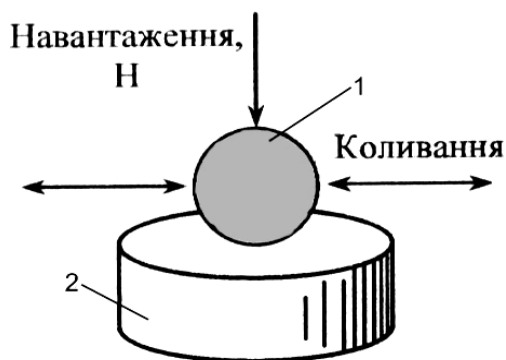


Рис. 4.9. Схема контакту кулька – диск на машині тертя SRV: 1 – сталеві кулька, 2 – сталевий диск.

Апаратура, реактиви і матеріали: машина SRV; мікроскоп; самописець; сталеві кульки діаметром ($10 \pm 0,0006$) мм; сталевий диск, діаметр диска – 24 мм, товщина – 7,85 мм; розчинник.

Невелику кількість (в межах від 0,1 г до 0,2 г, розміром з горошину) мастильного матеріалу наносять на поверхню очищеного сталевий диск, на якій не має слідів зношення від попередніх випробувань. Очищену сталеву кульку розміщують по центру мастильного матеріалу так, щоб нанесений мастильний матеріал мав симетричну форму між поверхнями кульки та диску.

Перевіряють, чи не навантажена машина (позначки навантаження мають бути в межах мінус 13 чи мінус 14 Н), та обережно встановлюють диск з мастильним матеріалом і кулькою на випробувальну платформу машини. Диск та кульку стягують скобами. Машину навантажують до 100 Н та стягують диск і кульку проти прокручування із силою 2,5 Н·м. Навантаження зменшують до 50 Н (це навантаження відповідає втисненню кульки в диск). Умикають нагрівник і встановлюють відповідну температуру. Коли температура стабілізується, вмикають самописець та налаштовують олівці самописця. Умикають живлення машини. Коли таймер почне відраховувати час, встановлюють значення амплітуди на позначку 1,00 мм.

Після того, як таймер відрахеє 30 с, збільшують повільно навантаження до 100 Н і за цих умов випробовують протягом 2 хв., а після цього занотовують значення коефіцієнта тертя. До попереднього навантаження на вузол тертя додають ще 100 Н і випробування продовжують за сумарного навантаження, занотовують значення коефіцієнта тертя. Продовжують випробування, змінюючи навантаження на вузол тертя, додаванням щоразу 100 Н. Занотовують значення коефіцієнта тертя.

Випробування закінчують, коли навантаження на вузол тертя досягає 1200 Н або у вузлі тертя відбувається задир. Після закінчення випробування вимикають нагрівник, живлення машини і зменшують навантаження до мінус 13 чи мінус 14 Н. Дістають диск та кульку з машини. За результат беруть найбільше навантаження, за якого у вузлі тертя не було задир, Н.

14. Стендові випробування олив виконують на устаткуванні, яке моделює умови роботи реального вузла або агрегату. В перебігу стендових випробувань моторних олив (їх називають також моторними випробуваннями) оцінюють мийно-диспергувальні та антикорозійні властивості, антиокислювальну стабільність, здатність знижувати витрати палива, стабільність в'язкості та інші експлуатаційні характеристики на стендах на базі одно- або дво-циліндрових двигунів.

Важливим етапом дослідження було експериментальне визначення триботехнічних показників нових трансмісійних мастильних композицій, одержаних на базі кращих зразків мінеральних олив з додаванням нових біо-оливних компонентів із Т-олій в межах 15-25 % мас. на випробувальному стенді FZG A8.390. Одержані результати оброблялись математичним аналізом і на основі їх оптимізувались методи і технології створення різних композицій. За визначеними показниками випробувань та за літературними даними для традиційних матеріалів (кращих їх зразків) проведено порівняльний аналіз протизношувальних і протизадирних властивостей як головних критеріїв

експлуатаційних характеристик трансмісійних ММ. Порівняння властивостей двох типів ММ представлені графічними моделями рис. 4.10 та 4.11.

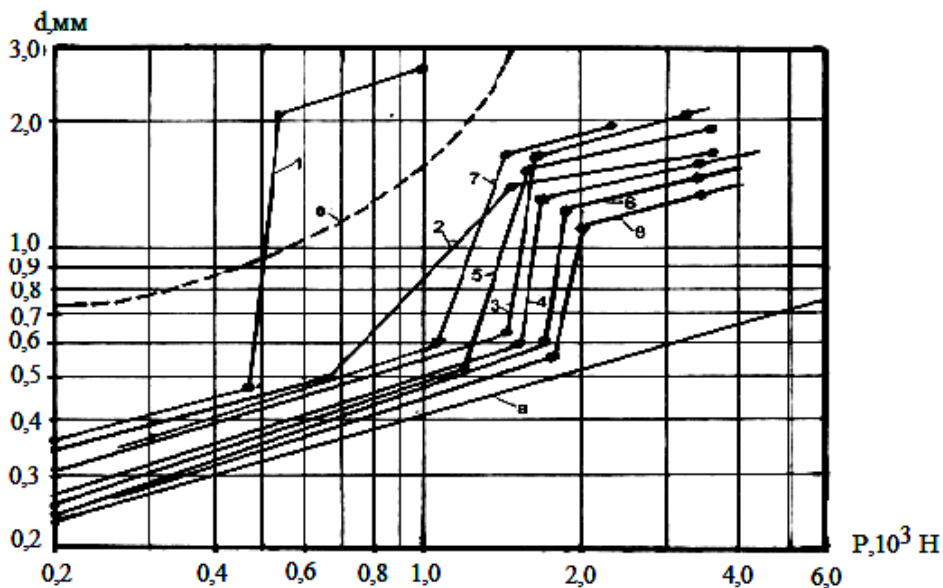


Рис. 4.10. Порівняння протизношувальних властивостей двох типів мастильних матеріалів: кращих зразків традиційних (мінеральних і синтетичних), нових біосинтетичних із олій (біо-олив) та мастильних композицій на їх основі за даними їх випробувань на чотирикульковому трибометрі ЧКМТ за ГОСТ 9490-75 (кульки із сталі ШХ 15, діаметр 12,7 мм, HRC 60-65):

1 – АУ (базова мінеральна); 2 – МС-20 (авто-, мінеральна); 3 – Orytes-210 DS (базова синтетична); 4 – ет-гліріприцол-20 (біо-олива базова); 5 – АУ + ет-гліріприцол-20 (1:1); 6 – ет-гліріприцол-20 + 1 % мас. ет-гліріпол-ДФ-біо; 7 – АУ + ет-гліріпол (1:1) + 1 % ДФ-11; 8 – ет-гліріприцол-20 + 1 % ДФ-11;

а – лінія пружної деформації за Герцем; в – лінія зношування кульки за умов тертя без змащування; d – діаметр плями зношування, мм; P – навантаження на вузол тертя, Н.

За результатами випробувань низки традиційних і нових ММ на трибометрі ЧКМ досліджено вплив нових біо-матеріалів у складі композицій з мінеральними олівами на протизношувальні їх властивості та на розподіл трибохімічних первнів у поверхневому шарі сталі ШХ 15. Показано їх сприятливий вплив на досліджувані триботехнічні показники (табл. 4.4).

Експериментально доведено, що нові біосинтетичні матеріали за окислювальною здатністю і протизадирними властивостями не поступаються цим же показникам кращих зразків традиційних мастильних матеріалів (табл. 4.5).

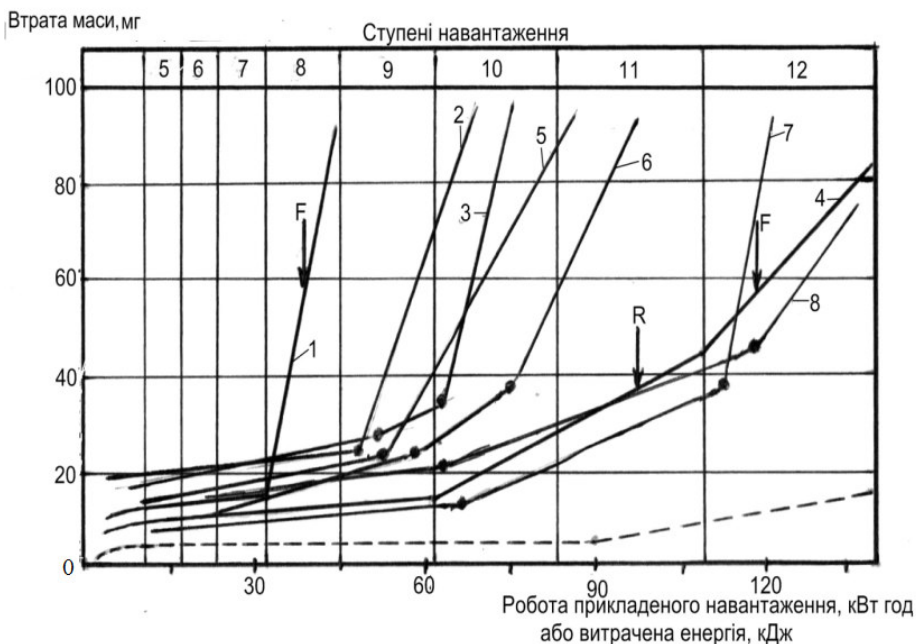


Рис. 4.11. Порівняння триботехнічної ефективності і трибохімічної активності двох типів мастильних матеріалів: краших зразків традиційних (мінеральних і синтетичних), нових біосинтетичних із олій та мастильних композицій на їх основі за даними їх випробувань на спеціальному стенді для трансмісійних олій FZG A8.390 (DIN 56.478 B):

1 – Базова мінеральна олива ТС-14,5; 2 – базова синтетична олива Anderol-500; 3 – базова біо-олива діет-глірірол-20 (із олій); 4 – краща композиція TAD-17i (і – імпортні присадки); 5 – ТС-14,5 + Anderol-500 (1:1); 6 – ТС-14,5 + діет-глірірол-20 (1:1); 7 – ТС-14,5 + діет-глірірол-20 (1:1) + 1 % ДФ-11; 8 – ТС-14,5 + діет-глірірол-20 (1:1) + 1 % ет-глірірол ДФ-біо; F – місце появи задиру (P_{кр}); R – місце початку зварювання (P_{зв.}).

Табл. 4.4. Вплив додатків (% мас.) нових біосинтетичних матеріалів (базових біоолив і біооливи-присадки) до мінеральної базової оливи АУ (АУП) на протизношувальні властивості одержаних нових мастильних композицій, а також на розподіл трибохімічних первнів у поверхневому шарі плям зношування на сталі ШХ 15 (випробування на трибометрі ЧКМТ)

| Вміст % базової біооливи*, % мас. | Вміст біооливи-SPN-присадки**, % мас. | d _{зн} за умов навантаження P | | h·10 ⁻³ , нм за умови: P = 400 Н, τ = 1 год. | Вміст (% мас.) трибохімічних первнів на поверхні металу (до 5 нм) за даними Оже-спектрів | | | | | |
|-----------------------------------|---------------------------------------|--|-------|---|--|----|----|----|-----|----|
| | | 200Н | 400 Н | | S | P | Zn | Fe | O | C |
| 0 | 0 | 1,1 | 1,2 | 0,07 | - | - | - | 50 | 5,0 | 15 |
| 10 | 0,2 | 0,70 | 0,62 | 0,15 | 16 | 13 | 4 | 47 | 10 | 13 |
| 10 | 0,4 | 0,63 | 0,55 | 0,18 | 18 | 15 | 6 | 42 | 14 | 10 |
| 10 | 0,6 | 0,58 | 0,50 | 0,22 | 18 | 14 | 7 | 40 | 15 | 12 |
| 20 | 0,2 | 0,53 | 0,47 | 0,26 | 15 | 12 | 5 | 45 | 13 | 10 |

Продовження табл. 4.4

| | | | | | | | | | | |
|----|-----|------|------|------|----|----|----|----|----|----|
| 20 | 0,4 | 0,50 | 0,45 | 0,32 | 18 | 15 | 5 | 45 | 12 | 9 |
| 20 | 0,6 | 0,46 | 0,40 | 0,35 | 19 | 13 | 7 | 42 | 18 | 11 |
| 30 | 0,2 | 0,44 | 0,38 | 0,37 | 14 | 12 | 8 | 40 | 13 | 8 |
| 30 | 0,4 | 0,42 | 0,37 | 0,39 | 16 | 12 | 12 | 22 | 25 | 8 |
| 30 | 0,6 | 0,40 | 0,36 | 0,41 | 16 | 18 | 20 | 27 | 30 | 8 |
| 40 | 0,2 | 0,36 | 0,32 | 0,42 | 12 | 16 | 22 | 25 | 32 | 8 |
| 40 | 0,4 | 0,34 | 0,30 | 0,43 | 10 | 15 | 28 | 28 | 33 | 9 |
| 40 | 0,6 | 0,31 | 0,28 | 0,45 | 10 | 15 | 26 | 28 | 35 | 8 |

*Біоолива базова – етгліріприцол-20, **Біоолива SPN – присадка – етглі-ріпол-ДФ-біо. h – товщина сформованої в процесі тертя на контактуючих поверхнях їх металів змащувальної плівки, визначалась за спеціальною номограмою для визначення h в контакті у вузлі тертя; d_{зн} – діаметр плям зношування шарів сталі ШХ15 у машині тертя.

Таблиця 4.5. Порівняння окиснювальної (окс-) стійкості (1) і протизадирних властивостей (2) різних мастильних матеріалів: нових біосинтетичних із олій і кращих традиційних

| Порівняльні показники за номерами 1 і 2 | I-20A, (мінерал. базова) | Ет-ріприцол- 20 + 0,5%ет- гліріпол-ДФ- біо (біоприсадка) | I-20A + Ет- гліріприцол 20 (1:1) | I-20A + 0,5% Ет- гліріпол- ДФ-біо | Orites-DS- 210 (синтетична) |
|--|--------------------------------|--|--|--|-----------------------------------|
| Чинник колоїдної стабільності як критерій окисної стабільності (75 °С) | | | | | |
| а) до окиснення (75 °С) | 0,72 | 0,92 | 0,83 | 0,82 | 0,95 |
| б) після окиснення за умов 160 °С, 100 год. | 0,50 | 0,89 | 0,81 | 0,80 | 0,93 |
| Протизадирні властивості: | | | | | |
| а) до окиснення: | | | | | |
| - Р _{кр} , Н. | 800 | 1160 | 1080 | 980 | 1220 |
| - Р _{зв} , Н | 2240 | 3220 | 2830 | 2745 | 3270 |
| б) після окиснення: | | | | | |
| - Р _{кр} , Н | 630 | 1020 | 960 | 875 | 1100 |
| - Р _{зв} , Н | 1880 | 3000 | 2620 | 2370 | 3030 |
| Термін до випадання осаду, доба | 20 | Не випадає | 32 | 40 | Не випадає |
| Базова біоолива, похідна від компола "ріприцол-20" – етглі-ріприцол- 20; біоолива –SP-присадка, похідна від ріпола, аналог якісної традиційної ДФ-11 + етилі-ріпол- ДФ – біо; Р _{кр} – навантаження на вузол тертя критичне; Р _{зв} – навантаження зварювання поверхонь. | | | | | |

Розділ 5

ОЛИВИ НА ОСНОВІ СИНТЕТИЧНИХ ВУГЛЕВОДНІВ (ГІДРОКАРБОНІВ)

1. Синтетичні вуглеводні (гідрокарбони C_nH_{2n+2} , C_nH_{2n}), які придатні до використання в якості мастильних матеріалів, зокрема базових синтетичних вуглеводневих (СВ) оливо, одержують за допомогою низки процесів (і відповідної сировини), в яких реалізуються певні технології, зокрема:

1) технологія каталітичного гідрокрекінгу важких, довголанцюгових фракцій переробки нафти (довжиною у 20...25 С-атомів) з їх крекінгом на більш короткі «оливні» ланцюгові молекули з одночасним насиченням їх воднем (гідрування, звідси і назва «гідрокрекінг» або «НС-синтез»); відповідно одержують *гідрокрекінгові (ГК) оливи*;

2) каталітична технологія полімеризації α -олефінів (як мономерів) або кополімеризації різних α -олефінів: а) як низькомолекулярних α -олефінів – етилену, пропілену, бутіленів; б) так і вищих олефінів, одержуваних або в перебігу спеціального крекінгу (так званих «крекінг-олефінів»), або синтезом олефінів із синтез-газу ($CO + H_2$), за процесом Фішера-Тропша; відповідно одержують *полі-альфа-олефінові (ПАО) оливи загальної формули $\dots[-CH(R)-CH(CH_3)-]_n-$* ;

3) технологія каталітичного алкілування ароматичних гідрокарбонів – аренів (зокрема бензолу, толуолу, нафталіну, дифенілу тощо) олефінами, спиртами або хлор-алканами з одержанням відповідно *алкіл-ароматичних (Alk-Ar) оливо*, які є сумішшю сполук, а саме; *n*-алкіл- і *ізо*-алкіл-(наприклад, *ізо*- C_3H_7 , *ізо*- C_4H_9 тощо); моно-, ді- і полі-алкіл-заміщених аренів;

4) комбіновані технології полімеризації крекінг-олефінів та конденсації (алкілування) тих чи інших аренів або аренових фракцій платформінгу олефінами чи хлор-алканами на каталізаторі типу $AlCl_3$ з одержанням *спеціальних оливо* як сумішей продуктів типу ПАО та алкілорованих аренів.

ГК-оливи майже повністю складаються із НС-синтетичного компонента як мінеральної, самої дешевої і самої поширеної базової основи. У результаті технології НС-синтезу одержують базові ГК-оливи з відмінними в'язкісно-температурними властивостями, значення ІВ (VI) яких досягають 130-150 одиниць (для порівняння, ІВ у кращих нафтового походження традиційних оливо цей індекс становить не більше 100). Крім того, введення загущуючих та інших присадок дозволяє підвищити значення ІВ. Наприклад, у випадку оливи цього типу (фірми LIQUI-MOLY Leichtlauf) марки НС-7 SAE 5W40 ІВ досягає 175 одиниць, що, як мінімум, відповідає рівню 100 % ПАО-оливо або напів-синтетичних оливо.

Виробництво ГК-олив базується на інноваційних технологіях, розроблених і удосконалених у контексті реалізації сучасного, актуального поступу розвитку галузі ММ та зусиллями найвідоміших виробників функціонально якісних базових олів взагалі і моторних олів зокрема, а саме: British Petr., Shell, Castrol, Mobil, Esso, Chevron, Liqui-Moly, Lubrizol та ін. За критерієм «вартість-якість-ефективність» ГК-оливи, серед інших якісних синтетичних олів, міцно утримують на сьогодні провідне місце в категорії моторних олів класів в'язкості 5W 30, 5W 40, наприклад, ГК-олива Esso-Ultronic SAE 5W 40.

2. Серед інших визначальних характеристик ГК-олив слід відмітити:

1) інертність по відношенню до ущільнюючих матеріалів: гумово-технічних, полімерних тощо;

2) добру суміщувальність з оливами нафтового походження і з присадками, тобто можливість формування мастильних композицій заданих властивостей і різного призначення;

3) високу гідролітичну стабільність, не гідратуємість їх (практична нерозчинність води в їх середовищі);

4) помірну вартість порівняно з якісними традиційними оливами; вони лише вдвічі дорожчі за оливи нафтового походження, у 2-3 рази дешевші за ПАО-оливи та у 3-5 разів дешевші за естерні оливи;

5) практичну незмінність в'язкості цих олів під дією напруг зсуву, мінімальна кількість відкладень на впускних клапанах;

6) легкість запуску двигуна за низьких температур завдяки високим низькотемпературно-в'язкісним характеристикам цих олів.

3. Процеси алкідування аренів хлор-алканами і хлор-алкенами (інколи з наступною конденсацією проміжних продуктів) дозволяють одержувати оливи на основі алкілірованих аренів (бензолу, нафталіну, дифенілу тощо), а саме суміші алкіл-, діалкіл- та поліалкіл-аренів (так званих Alk-Ar-олив). Ці оливи мають високі в'язкісно-температурні характеристики, низькі температури застигання, індекси в'язкості вище 100 одиниць. Оливи на базі висококонденсованих аренів (замість бензолу) мають менш сприятливі в'язкісно-температурні залежності і коксуємість за Конрадсоном.

4. Високоякісні оливи одержують в перебігу комбінованих процесів полімеризації-конденсації крекінг-олефінів з ароматичними фракціями переробки нафти після ретельного видалення з них сполук O, S і N та за наявності каталізатора $AlCl_3$. Лінійноланцюгові Alk-Ar-оливи характеризуються більш низькими температурами застигання, більш високими значеннями ІВ і більш високою термостійкістю у порівнянні з розгалуженими їх ланцюгами. Вони добре суміщуються з основними класами якісних

традиційних олив, зокрема ГК-оливами, нафтовими та ПАО-оливами, а також з більшістю відомих присадок.

5. Оливи на основі полі-альфа-олефінів (ПАО-оливи), які одержують полімеризацією α -олефінів, характеризуються виключно сприятливими змащувальними властивостями і в'язкісно-температурними залежностями. Причому, їх індекси в'язкості (ІВ) підвищуються в міру збільшення числа С-атомів в ланцюгах мономерів.

Відповідно до промислово-сировинних α -олефінів виділяють такі товарні ПАО-оливи: а) оливи, похідні від етилену; б) оливи, похідні від пропілену; в) оливи, похідні від бутенів; г) кополімерні оливи, похідні від еквімолярних сумішей етилену і пропілену; д) ПАО-оливи, похідні від високомолекулярних олефінів, зокрема від крекінг-олефінів.

6. Оливи на базі полімерів етилену одержують катіонною полімеризацією чистого етилену за присутності $AlCl_3$ і за схемою двоступінчатого процесу. Одержують поліетиленові (ПЕТ) оливи з молекулярними масами (М) в межах 400-2000 з певною часткою нафтових вуглеводнів, яка збільшується з пониженням молекулярної маси. ПЕТ-оливи мають нижчі температури застигання і коксуємість за Конрадсоном, ніж мінеральні оливи зіставлювальної в'язкості, та індекси в'язкості до 120 одиниць.

У сумішах з мінеральними оливами глибокого очищення ПЕТ-оливи використовують головним чином в якості авіаційних турбінних олив, а в композиціях з іншими синтетичними оливами – для змащування вузлів тертя, які працюють за умов низьких температур. Деякі характеристики традиційних Європейських мастильних композицій на основі ПЕТ-олив представлено в табл. 5.1. Більш якісні ПЕТ-оливи з індексом в'язкості до 130 та температурою застигання ≥ -40 °С одержані полімеризацією на каталізаторах Циглера в середовищі хлорвмісних розчинників (CCl_4 , $CHCl_3$, CH_2Cl_2).

7. Полімеризація пропілену призводить до олив середньої і нижче середньої якості, зокрема з помірним індексом в'язкості і низької термічної стабільності. Низька якість цих олив обумовлена високим ступенем розгалуженості молекулярних ланцюгів і наявністю в їх структурі термічно- і окисно-нестабільних «третинних» атомів гідрогену.

8. Кополімеризацію еквімолекулярних сумішей етилену і пропілену проводять за присутності спеціальних неізомеризуючих каталізаторів і за присутності водню з наступним (на другій стадії) частковим розщепленням ланцюгів за умов термічного крекінга. На третій стадії проміжні продукти гідрогенізують, а потім фракціонують. Одержують фракції полі-етилен-пропіленових (ПЕТ-Пр) олив різної в'язкості з індексом в'язкості до 140 та

низькими температурами застигання аж до (-55 °С). Такі ПЕТ-Пр оливи характеризуються високою стійкістю до окиснення за ≈ 200 °С і термічною стабільністю до 315 °С, але низькотемпературні їх властивості є незадовільними.

Таблиця 5.1. Характеристики традиційних мастильних композицій на основі ПЕТ – олив

| Показник | Марки мастильних композицій | | |
|-------------------------------------|-----------------------------|--------|-------|
| | SS-906 | SS-903 | V-120 |
| Середня молекулярна маса | 854 | 649 | 252 |
| Густина за 20 °С, г/см ³ | 0,853 | 0,850 | 0,815 |
| В'язкість, мм ² /с: | | | |
| • за 99 °С | 42,0 | 19,8 | 1,74 |
| • за 20 °С | 2645 | 690 | 8,36 |
| Індекс в'язкості | 109 | 119 | 96 |
| Температура, °С: | | | |
| • спалаху | 232 | 197 | 119 |
| • застигання | -23 | -29 | -65 |
| Коксуємість за Конрадсоном, % мас. | 0,14 | 0,18 | сліди |

9. Полі-ізобутиленові (П-іБут) оливи зі значенням молекулярної маси в межах 300-1500 використовують в якості присадок, які покращують індекс в'язкості. Незважаючи на низькі температури застигання та коксуємість, їх використання обмежене з причини невисокої стійкості до окиснення, що призводить до зростання в'язкості. За температур вище 200 °С вони деполімеризуються з виділенням газуватих продуктів. П-іБут-оливи поряд з іншими ПАО-оливами рекомендовані до використання в електричних ізоляційних пристроях і в якості олив для двотактних двигунів, гідравлічних і мастильно-охолоджуючих рідин, для змащування транспортних систем в опалювальних печах, а також як базовий компонент для спеціальних пластичних мастил.

10. Полімеризація високомолекулярних олефінів дає можливість одержувати досить якісні полі-альфа-високомолекулярні олефінові (ПА-ВМО) оливи, оскільки полімерна їх структура близька до конфігурації молекул якісних вуглеводневих олив. В якості сировини використовують: а) олефіни, одержувані в процесах крекінгу природних парафінів (так звані «крекінг-олефіни»); б) синтетичні олефінові фракції (в суміші з парафінами), одержують із синтез-газу за процесом Фішера-Тропша.

В'язкісно-температурні характеристики ПА-ВМО-олив, які представляють практичний інтерес, залежать від будови вихідних олефінів. Розгалужені α -олефіни дають більш низькі значення ІВ, ніж олефіни з прямим ланцюгом. Полімеризація крекінг-олефінів з температурою кипіння в межах 30-300 °С за присутності $AlCl_3$ і за умов 20-100 °С дозволяє отримувати оливи, в'язкість яких знижується з підвищенням температури реакції або за умови зменшення кількості $AlCl_3$. Такі полімерні оливи мають більш сприятливі значення ІВ, температур спалаху і застигання, коксуємості за Конрадсоном, ніж мінеральні оливи такої ж в'язкості. Проте, значна кількість «третинних» атомів гідрогену в молекулах зумовлює окисну і термічну нестійкість, яка призводить до утворення кислот і зростання в'язкості олив у процесі експлуатації.

ПА-ВМО-оливи на основі крекінг-олефінів, які мають основні характеристики: ІВ в межах 120...125, $t_{спал.} - 225-320$ °С; $t_{заст.} - (-40...-50)$ °С; коксуємість за Конрадсоном – 0,05...0,15 % мас.; йодне число – 0,25...0,46 мг J_2 /г, використовують головним чином в якості авіаційних мастильних композицій у суміші з нафтовими фракціями. Такі композиції характеризуються високими в'язкісно-температурними характеристиками. Порівняльні характеристики оптимізованих композицій з ПА-ВМО-оливи та нафтового рафінату та самих цих вихідних олив розглянуть в табл. 5.2.

Таблиця 5. 2. Порівняння головних функціональних властивостей трьох мастильних матеріалів: двох базових олив: ПА-ВМО-оливи і нафтової оливи та їх оптимізованої композиції

| Показник властивостей | Базова ПА-ВМО-олива | Рафінат нафтової базової оливи | Мастильна композиція із рівних об'ємів вихідних базових олив |
|--|---------------------|--------------------------------|--|
| В'язкість за 50 °С, мм ² /с | 312 | 54 | 127 |
| Індекс в'язкості | 120 | 98 | 110 |
| Температура, °С: | | | |
| • спалаху | 318 | 225 | 240 |
| • застигання | -20 | -18 | -25 |
| Коксуємість за Конрадсоном, % мас. | 0,38 | 0,16 | 0,22 |

Малов'язкі оливи використовують в якості моторних (в т.ч. і для важконавантажених двигунів) і індустріальних олив. А завдяки їх сприятливим діелектричним властивостям – в якості ізоляційних олив та олив для

просочування ізоляції електричних кабелів тощо. Певний рівень ненасиченості молекул ПАО-олив, а отже і низька їх стійкість до окиснення, спонукають передбачати додатковий процес їх гідрогенування з метою усунення їх «залишкової ненасиченості».

Відомий сучасний ефективний метод термічної полімеризації нормальних α -олефінів з 6-12 С-атомами за температури до 500 °С у присутності певних реагентів: а) або суміші газів, наприклад, «синтез-газу» СО і Н₂; б) або циклічних вуглеводнів (алкіл-цикло-гексанів, алкіл-бензолів тощо) дозволяє одержувати ПА-ВМО-оливи з індексом в'язкості до 150, низьких випаровуваності та $t_{\text{заст.}}$ (-50...-60) °С, підвищеної окисно-термічної стабільності. Додавання в реактор даного процесу невеликої кількості парафінів чинить сприятливий вплив на в'язкісно-температурні характеристики одержуваних олив.

П'єзокоефіцієнт в'язкості цих олив (α) нижчий на 25 %, а коефіцієнт тертя (η) на 10 % нижчий у порівнянні із співпівставними нафтовими оливами. Суміші ПАО-олив із естерними оливами характеризуються задовільною сумісністю з еластомерами. Моторні мастильні композиції, що приготовлені на базі ПАО-олив, виявляють високі функціональні властивості, зокрема вони сприяють зниженню витрат палива, мають необхідні низькотемпературну текучість, стійкість до високих температур і сумісність з матеріалами ущільнень та еластомерами.

Розділ 6

МОНІТОРИНГ В'ЯЗКОСТІ МАСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

1. Абсолютна в'язкість базових олів і мастильних композицій (МК) на їх основі, а також їх в'язкісно-температурні характеристики, тобто зміна в'язкості з температурою, визначаються температурою кипіння оливої фракції, її середньою молекулярною масою та будовою вуглеводневого їх складу. Відповідно до нормативно-технічної документації в'язкісно-температурні властивості характеризують індексом в'язкості (IV або IV). З метою покращення таких властивостей використовують в'язкісно-загущуючі присадки, частіше всього полімерні сполуки: поліметакрилати, поліізобутілени та продукти полімеризації вініл-бутилового етеру (типу «вініпол») тощо.

В'язкість мастильних матеріалів залежить в свою чергу від структурних і функціональних особливостей змащених трибосистем, тобто від температури змащувального середовища та навантажувального і швидкісного режимів їх роботи. За високих швидкостей, малих навантажень та низьких температур, як провідних параметрів роботи вузлів тертя, перевага надається олівам з низькою в'язкістю. Оливи з високою в'язкістю працюють краще за умов низьких швидкостей, великих навантажень та підвищених температур. Тому актуальним аспектом забезпечення надійної роботи трибосистем є правильний вибір оливи, які класифікуються за їх в'язкістю.

2. Важливим моментом при формуванні оптимізованих за складом і функціональними властивостями мастильних композицій є не лише правильний вибір оливи, але і підтримування в'язкісних її властивостей у процесі експлуатації, що викликає необхідність регулярного контролю в'язкості. При виявленні змін в'язкості подальший аналіз оливи може ідентифікувати причину порушення її властивостей. Як збільшення в'язкості, так і її зниження призводить до порушення несучої здатності оливи. Зміна в'язкості мастильних матеріалів може свідчити про їх термічну деструкцію, окиснення, розкладання присадок, забруднення паливом, водою, охолоджуючою рідиною тощо.

3. Отже, потреба моніторингу в'язкості олів і МК є очевидною і нагальною. Моніторинг зводиться до визначення в першу чергу відносної зміни в'язкості у процесі експлуатації за відношенням до в'язкості вихідних олів та МК, тобто встановлюють критичні зміни їх значень під час зниження та збільшення в'язкості. Як правило, вибір мастильних матеріалів, а також розробка регламенту та критеріїв їх заміни в перебігу експлуатації машин і механізмів здійснюються розробниками трибосистем.

Слід приймати до уваги те, що, відповідно стандартам, в'язкість вихідних олів та МК може відхилитися від номінального значення на 20 %, у той час як

зміна в'язкості на 10 % у процесі експлуатації може бути критичною. Тому важливим є проведення вхідного контролю вихідних матеріалів для одержання початкового значення в'язкості. У таблиці 6.1 наведені граничні зміни в'язкості, які використовуються зазвичай в перебігу контролю моторних та індустріальних олив.

Таблиця 6.1. Граничні значення в'язкості найпоширеніших олив

| Граничні значення в'язкості | Моторна олива** | Індустріальна олива** | Індустріальна олива, яка працює за жорстких режимах навантаження** |
|-----------------------------|-----------------|-----------------------|--|
| Критична (верхня), % | + 20 | + 10 | + 7 |
| Застережлива (верхня), % | + 10 | + 5 | + 4 |
| Застережлива (нижня), % | - 5 | - 5* | - 5* |
| Критична (нижня), % | - 10 | - 10* | - 10* |

*Значення у два рази вище для олив з присадками, що покращують індекс в'язкості. **Межі для моторної оливи наведені для в'язкості за 100 °С, для індустріальної оливи – для в'язкості за 40 °С.

4. Під час вимірювання в'язкості олив необхідно враховувати той факт, що, як базова олива, так і МК, залежно від їх складу та стану оливи, можуть виявляти властивості або н'ютонівської рідини (в якій в'язкість не залежить від напруги або швидкості зсуву), або нен'ютонівської рідини (для якої в'язкість змінюється залежно від швидкості або напруги зсуву). Базові мінеральні, синтетичні (і нові біосинтетичні) оливи проявляють властивості н'ютонівських рідин. Окиснення та забруднення оливи у процесі експлуатації призводить до того, що в'язкісні властивості відхиляються від властивостей н'ютонівських рідин. При введенні же у базову основу в'язкісних присадок, що знижують температурну залежність в'язкості, або при утворенні емульсії вода-олива, олива стає нен'ютонівською рідиною, тобто змінює фізичну природу рідинних змащувальних середовищ (табл. 6.2).

При виборі методів вимірювання в'язкості користуються поняттями динамічної та кінетичної в'язкості. *Динамічна в'язкість η* (коефіцієнт в'язкості, коефіцієнт внутрішнього тертя) відображає відношення дотичного напруження між шарами рідини до поперечного градієнта швидкості. *Кінематична в'язкість ν* – опір рідини течії під дією гравітації – дорівнює відношенню динамічної в'язкості до густини рідини ρ_r .

5. Вимірювання в'язкості (віскозиметрія) ґрунтується на вимірюванні опору під час руху тіла у середовищі, в'язкість якого визначають, або під час

протікання досліджуваної рідини у каналі заданої геометричної форми. Найбільш розповсюджені капілярна, ротаційна, вібраційна віскозиметрія, метод падаючої кульки.

Таблиця 6.2. Вплив типу рідинних мастильних матеріалів на фізичну природу в'язкісного стану

| Тип оливи | Природа в'язкісного стану |
|--|---|
| Вихідна базова олива Вихідна олива, що не містить в'язкісно-загущуючих присадок | Н'ютонівська рідина |
| Працююча олива без в'язкісних присадок Олива середнього рівня окиснення Забруднена олива | Квазіньютонівська оливорідина, наближена до н'ютонівської |
| Сильно окиснена олива Працююча олива з в'язкісними присадками | Рідина, наближена до нен'ютонівської |
| Вихідна олива, що містить в'язкісні присадки Емульсія олива-вода | Нен'ютонівська рідина |

6. Визначення в'язкості капілярним методом ґрунтується на законі Пуазейля та полягає у вимірюванні часу протікання відомої кількості (об'єму) рідини через капіляри круглого перерізу за заданого перепаду тиску. Стандартний капілярний метод вимірювання кінематичної в'язкості оливи базується на вимірюванні часу витікання певного об'єму рідини під дією сили тяжіння через калібрований скляний капіляр. За умови руху рідини під дією сили тяжіння за даного гідростатичного тиску тиск рідини пропорційний її густині. Для усіх віскозиметрів час витікання певного об'єму рідини прямо пропорційний її кінематичній в'язкості. Кінематичну в'язкість розраховують за формулою:

$$v = C \cdot t, \quad (6.1)$$

де C – калібрувальна стала віскозиметра, $\text{мм}^2/\text{с}$;

t – середнє арифметичне значення часу витікання, с.

Відносна похибка зразкових капілярних віскозиметрів складає $\pm 0,1 - 0,3$ %, робочих приладів $\pm 0,5 - 2,5$ %.

7. Ще одною групою методів і приладів вимірювання в'язкості є методи вимірювання динамічної в'язкості, які передбачають наявність рухливих деталей віскозиметра (ротаційні віскозиметри, торсійні, вібраційні, електромагнітні, метод падаючої кульки тощо).

8. У ротаційних віскозиметрах (рис. 6.1) досліджувана рідина знаходиться у зазорі між двома співосними тілами (циліндрами, конусами,

сферами, або площиною та конусом), одне з тіл (ротор) обертається з частотою ω_p і його обертальний момент M через рідину передається іншому нерухливому тілу. Динамічна в'язкість η визначається за обертальним моментом і за заданої кутової швидкості або за кутової швидкості і за заданого обертального моменту за формулою:

$$\eta = \frac{KM}{\omega_p}, \quad (6.2)$$

де K – константа приладу, яка залежить від конструкції віскозиметра.

Сутність стандартного ротаційного методу вимірювання в'язкості оливи полягає у реєстрації моменту сили опору обертанню внутрішнього циліндра або конуса вимірювального пристрою з досліджуваної оливи за різних градієнтів швидкості зсуву з наступним розрахунком напруження зсуву та динамічної в'язкості:

$$\eta = \frac{\tau}{D}, \quad (6.3)$$

де τ – напруга зсуву, яка розрахована з використанням вимірюного відносного кута повертання вимірювального блоку;

D – градієнт швидкості зсуву.

9. У лабораторній практиці розповсюджений ще один метод – так званий метод падаючої кульки, що ґрунтується на вимірюванні швидкості ν руху кульки під дією сили тяжіння у рідині, яка досліджується. В'язкість розраховується (з похибкою $\pm 1-3\%$) за формулою Стокса:

$$\eta = \frac{2(\rho_e - \rho_\delta)gR_e^2}{9\nu}, \quad (6.4)$$

де ρ_e та ρ_δ – відповідно, густини матеріалу, з якого виготовлена кулька та досліджуваної рідини;

R_k – радіус кульки;

g – прискорення вільного руху.

10. Вібраційна віскозиметрія базується на визначенні змін параметрів вимушених коливань тіла (зонду), зануреного у досліджуване середовище. Для вимірювання в'язкості оливи найбільш підходить амплітудно-резонансний варіант вібраційного методу віскозиметрії. У цьому випадку шляхом налаштування у резонанс досягають максимальної амплітуди A коливань і у якості параметра, за яким визначають в'язкість, використовують амплітуду коливань зонду віскозиметра. У загальному випадку в'язкість визначають за калібрувальною залежністю [101, 104, 107]:

$$\sqrt{\eta \cdot \rho_\delta} = \varphi(A), \quad (6.5.)$$

де ρ_o – густина оливи.

Оперативний контроль в'язкості пов'язаний з методами контролю, які вмонтовані у лінію циркуляції оливи. До таких методів висуваються особливі вимоги – вони неперервно повинні надавати достовірну інформацію про в'язкість мастильної оливи, не потребуючи частого калібрування або обслуговування, мати тривалий термін служби в агресивному середовищі працюючої машини за високих температур, тиску та вібрації. У той же час, вони повинні бути компактними та мати низьку вартість. При створенні вмонтованих датчиків в'язкості застосовують пристрої, налаштовані на вимірювання макропереміщень тіл у рідині, а також вібраційних та акустичних величин (рис. 6.1).

11. Засоби вимірювання в'язкості, які використовують макропереміщення тіл у рідині, створювались на основі модифікації лабораторних методів вимірювання. Капілярний метод реалізується шляхом встановлення капіляра певної конфігурації у потік оливи для вимірювання перепаду тиску за заданої швидкості потоку рідини. Застосування цього методу ускладнюється тим, що швидкість потоку оливи непостійна у перебігу роботи машини і, окрім того, капіляр із часом забруднюється, що знижує достовірність результатів вимірювань.

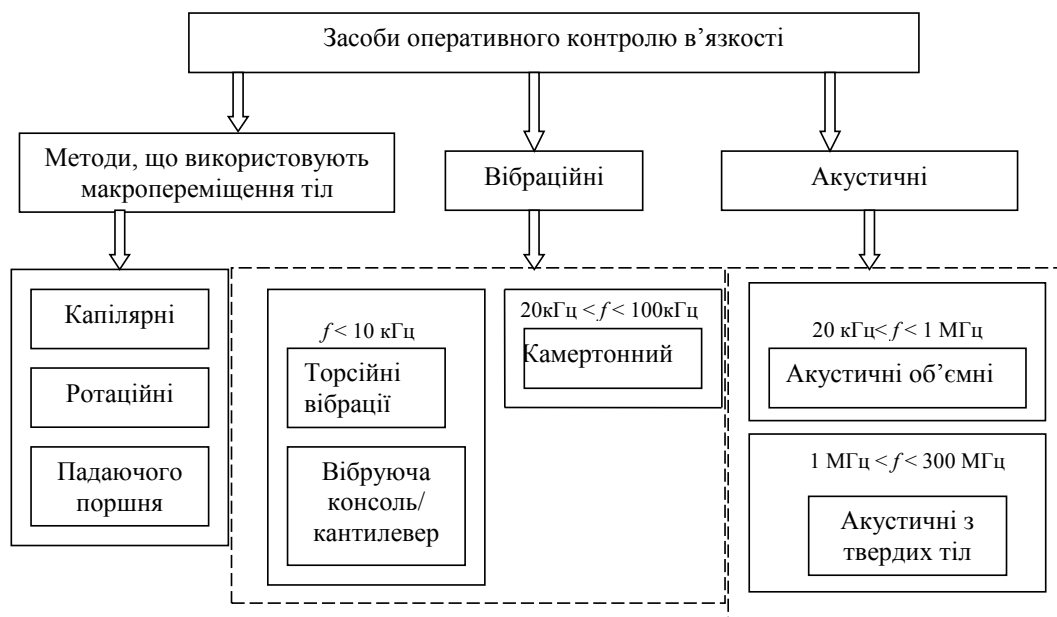


Рис.6.1. Засоби оперативного контролю в'язкості мастильних матеріалів.

На рис. 6.2 представлено схему ротаційного віскозиметра, який може встановлюватися у бак з оливою. Віскозиметр складається з циліндра (1), який

обертається і закріплений на валу (3) коаксиально всередині нерухомого порожнистого циліндру (2). До верхнього торця вала (3) кріпиться вимірювальний вал (4), з яким з'єднаний один кінець спіральної пружини (5), другий її кінець закріплений на щілинному диску (6), який встановлений на валу (7) приводу (9). Олива, яка тестується, заповнює порожнину віскозиметра та створює силу в'язкісного тиску, що виникає у шарі оливи у кільцевому зазорі між циліндрами (1) та (2). Динамічна в'язкість пропорційна моменту тієї сили, який оцінюють за кутовим положенням вимірювального вала (4) відносно вала (7) приводу. Кутове положення вала приводу вимірюють за допомогою щілинного диску (6) та оптико-електронного датчика положення (8а). Для визначення повороту вимірювального вала використовують показчик (10) та оптико-електронний датчик положення (8).

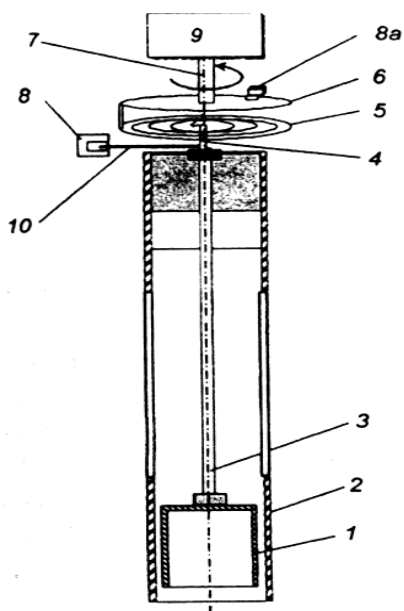


Рис. 6.2. Схема ротаційного віскозиметра:

- 1, 2 – циліндри, обертальний та нерухомий, відповідно;
- 3 – вал;
- 4 – вимірювальний вал;
- 5 – спіральна пружина;
- 6 – щілинний диск;
- 7 – вал приводу;
- 8, 8а – оптико-електронні датчики положення;
- 9 – привід;
- 10 – показчик.

12. Лабораторний метод падаючої кулі модифікований у віскозиметрі, в якому для вимірювання кінематичної в'язкості використовують переміщення в рідині поршня (1) під дією сили тяжіння (рис. 6.3). Поршень періодично підіймається за допомогою пневматичного механізму (3). В момент, коли поршень піднятий, олива заповнює вимірювальну трубку (2). Потім поршень відпускається і падає під дією сили тяжіння, витискуючи оливу з трубки. В'язкість оливи оцінюють за часом падіння поршня. Недоліком пристрою є необхідність встановлення поршня строго у вертикальному положенні.

Метод удосконалений у пристрої, в якому використовуються дві електромагнітні котушки (2), які охоплюють поршень (1), що виготовлений з

ферромагнітного матеріалу (рис. 6.4). Віскозиметр вмонтовується у лінію циркуляції оливи, яка заповнює вимірювальну порожнину (4). Електромагнітні котушки включаються по черзі, створюючи силу, яка викликає переміщення поршню в обидві сторони впродовж вимірювальної порожнини. Під час збільшення в'язкості переміщення поршню уповільнюється. В'язкість оливи оцінюють за часом переміщення поршня між котушками. Переміщення поршня в обидва боки «примусове», тому воно не зазнає впливу гравітації та потоку оливи.

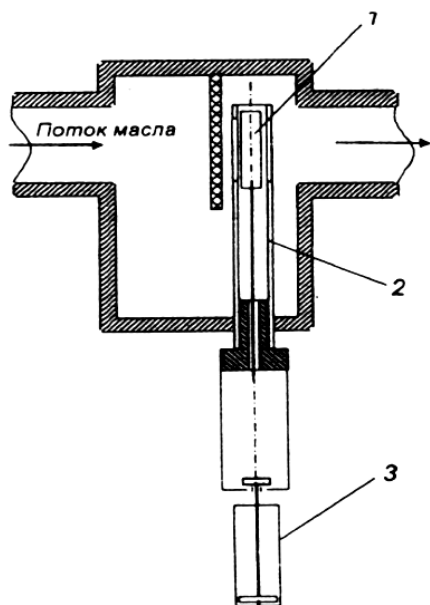


Рис. 6.3. Схема віскозиметра, в якому реалізується метод падаючого поршня:

- 1 – поршень;
- 2 – вимірювальна трубка;
- 3 – пневматичний механізм.

Конструкції віскозиметрів, що використовують макропереміщення та вмонтовані в лінії змащування, відрізняються складністю, великими габаритами, наявністю деталей, які переміщуються, що знижує надійність цих пристроїв.

13. Як альтернатива їм для оперативного контролю були розроблені вібраційні та акустичні віскозиметри, які не містять деталей, що зношуються.

Значна частина вібраційних методів оперативного контролю ґрунтується на вимірюванні зміни амплітуди власних коливань вібратора у рідині, що контролюється $\Delta A = A_2 - A_1$, або ширини полоси частот коливань $\Delta f = f_2 - f_1$ (рис. 6.5). Для контролю динамічної в'язкості використовують також методику вимірювання різниці фаз сигналу та методику вимірювання швидкості затухання коливань вібратора. Залежності від задіяного в методі параметра для оцінки в'язкості, віскозиметр має те або інше виконання.

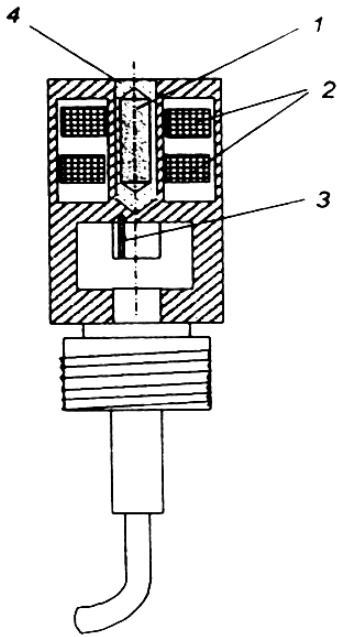


Рис. 6.4. Схема електромагнітного віскозиметра:
 1 – поршень;
 2 – електромагнітні котушки;
 3 – датчик температури;
 4 – вимірювальна порожнина.

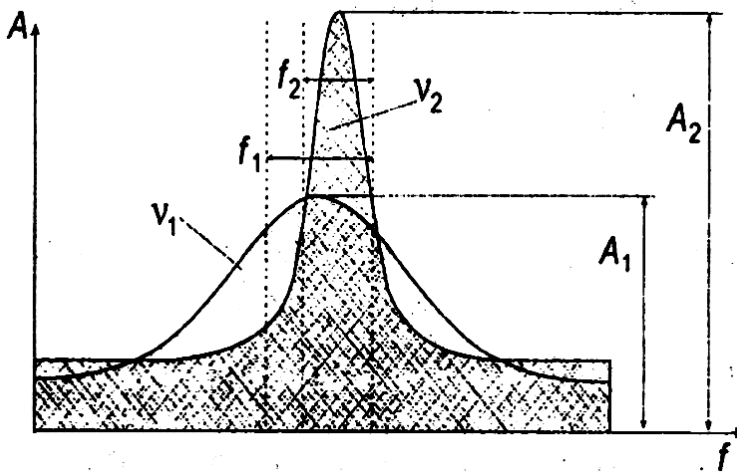


Рис. 6.5. Принципи вимірювання параметрів коливань вібратора із зміною в'язкості рідини: A_1 , A_2 – амплітуди та f_1 , f_2 – частоти коливань вібратора в рідині з в'язкістю ν_1 та ν_2 ($\nu_1 > \nu_2$), відповідно.

14. Функціональні властивості мастильних матеріалів і Т-олій прийнято описувати такими в'язкісними параметрами, як в'язкість, індекс в'язкості та в'язкісно-температурні залежності. Доведено, що Т-олії (зокрема ріпол, соєол-2м та рицол), як потенційні базові мастильні матеріали, характеризуються досить сприятливими, з точки зору експлуатаційних вимог, як залежностями в'язкості від температури (в широкому інтервалі їх значень), так і значеннями індексу в'язкості. Відомо, що високі властивості виявляють

ріпакова і рицинова олії, які характеризуються найменшими кутами нахилу прямих (α) на графіку таких залежностей до вісі температур t , а отже і найменшими значеннями тангенсу цих кутів $\operatorname{tg} \alpha$.

Проте загально визнано, що в'язкісно-температурні залежності базових олив і Т-олій, а також мастильних композицій є найважливішими їх функціональними характеристиками (рис. 6.6 та 6.7). Для олив, які експлуатуються в широкому інтервалі температур, важливою є пологість в'язкісно-температурних прямих (тобто низькі значення кутів α), що відображають цю залежність графічно за законом Вальтера:

$$\lg \lg(\nu + 0,8) = A - B \lg T \quad (6.6)$$

де ν – кінематична в'язкість, сСт ;

A і B – сталі, які залежать від вуглеводневого складу олив.

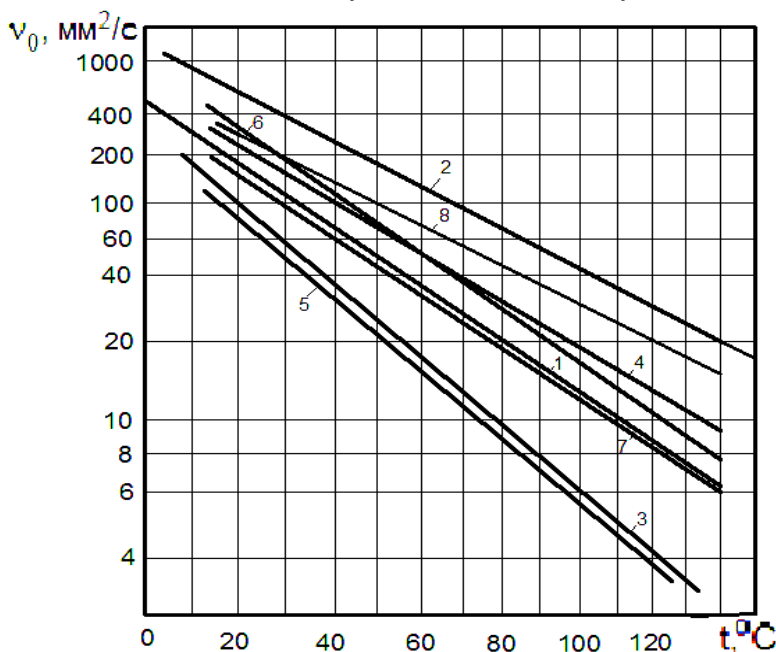


Рис. 6.6. Порівняльна діаграма в'язкісно-температурних залежностей базових олив різних за будовою і властивостями типів:

1 – Orytes-210 DS (синтетична); 2 – SAE 10W 30 (мінерально-синтетична, універсальна, моторна); 3 – ріпол (олія); 4 – рицол (олія); 5 – I 20A (індустріальна, мінеральна); 6 – TC-14,5 (мінеральна трансмісійна); 7 – ет-гліріпол (біосинтетична із ріполу); 8 – ет-гліріприцол-20 (із компола ріприцол-20).

Знаючи в'язкість оливи за даними двох температур, за допомогою номограми можна визначити її в'язкість за будь якої іншої температури, за якої ця олива підпорядковується закону течії Ньютона, коли дотична напруга в

оливній плівці (τ) дорівнює добутку в'язкості оливи в контактї на градієнт швидкості ковзання:

$$\tau = \eta \frac{dv}{dh}, \quad (6.7)$$

де η – динамічна в'язкість, Па·с;

h – товщина оливної плівки, см;

v – швидкість, см/с.

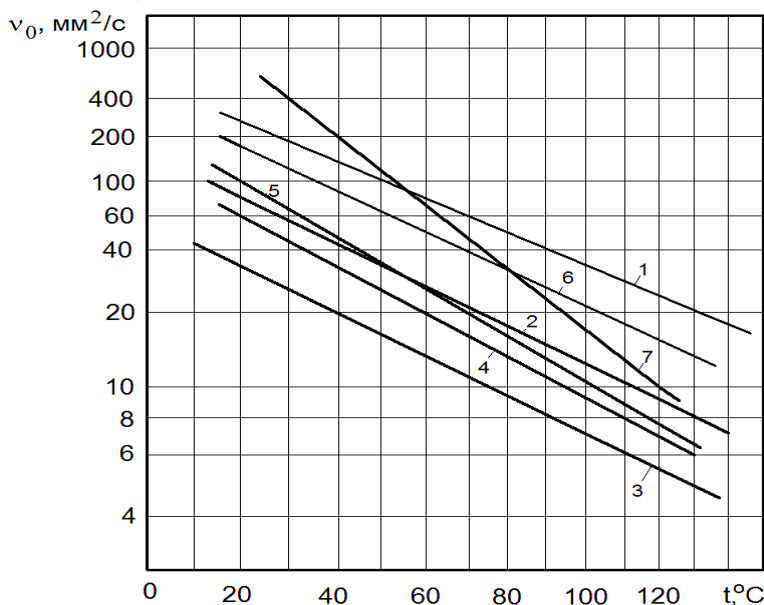


Рис. 6.7. Порівняльна діаграма в'язкісно-температурних залежностей мастильних композицій на основі базових традиційних і нових біосинтетичних олив:

1 – Orytes-210 DS + 1,5 % мас. етгліріпол-ДФ-біо; 2 – ТС-14,5 + етгліріпол (1:1); 3 – І 20А + ет-гліріприцол-20 (1:1); 4 – АУ + етгліріприцол-20 (1:1) + 1,5 % мас. етгліріпол-ДФ-біо; 5 – І 20А + етгліріприцол-20 (1:1) + 1,5 % мас. ДФ-11; 6 – МС-20 + етгліріпол + 1,5 % мас. ДФ-11; 7 – ТAD-17і.

Важливим кількісним показником в'язкісно-температурних залежностей олив є тангенс кута (α) нахилу прямих, що відображають ці залежності на рис. 6.6, до вісі абсцис (вісі температур), причому $\text{tg}(\alpha) = B$, де B – стала у рівнянні Вальтера. Коефіцієнт B у рівнянні Вальтера як такий, що залежить від вуглеводневого складу олив та ступеня їх чистоти, дозволяє диференціювати оливи за їх індексом в'язкості (ІВ) у всьому інтервалі температур. Чим більшим є значення коефіцієнта B , тим нижчим буде значення ІВ, тобто зміна в'язкості з температурою буде найбільш різкою. Саме вплив значення коефіцієнта B на рівень сприятливості в'язкісно-температурної залежності олив, як одного з

важливих показників їх якості, добре ілюструється рис. 6.6 та 6.7. Досить порівняти низку прямих таких залежностей для типових олів (традиційних і нових) представлених на цих рисунках, щоб зробити висновок, які з олів характеризуються більш сприятливими залежностями $\nu = f(T)$ або $\eta = f(T)$.

15. Ще однією, більш узагальненою, якісною в'язкісно-температурною характеристикою олів і мастильних композицій у діапазоні позитивних температур, є індекс в'язкості (ІВ):

$$ІВ = \frac{(L - \nu_{50})100}{L - H} + P, \quad (6.8)$$

де ν_{50} – кінематична в'язкість олів за температури 50 °С, сСт;

L – в'язкість олів за температури 50 °С (сСт), для яких ІВ = 0;

H – в'язкість олів за температури 50 °С (сСт), для яких ІВ = 100; причому показники L і H знаходять з таблиць, виходячи із в'язкості даної оливи за 100 °С.

Наближені значення ІВ знаходять за даними номограми, яка відображає залежність в'язкостей за двох температур, а саме: за умови 50 °С і за умови 100 °С, зокрема для олів і композицій з в'язкістю до 20 сСт за 100 °С (рис. 6.8).

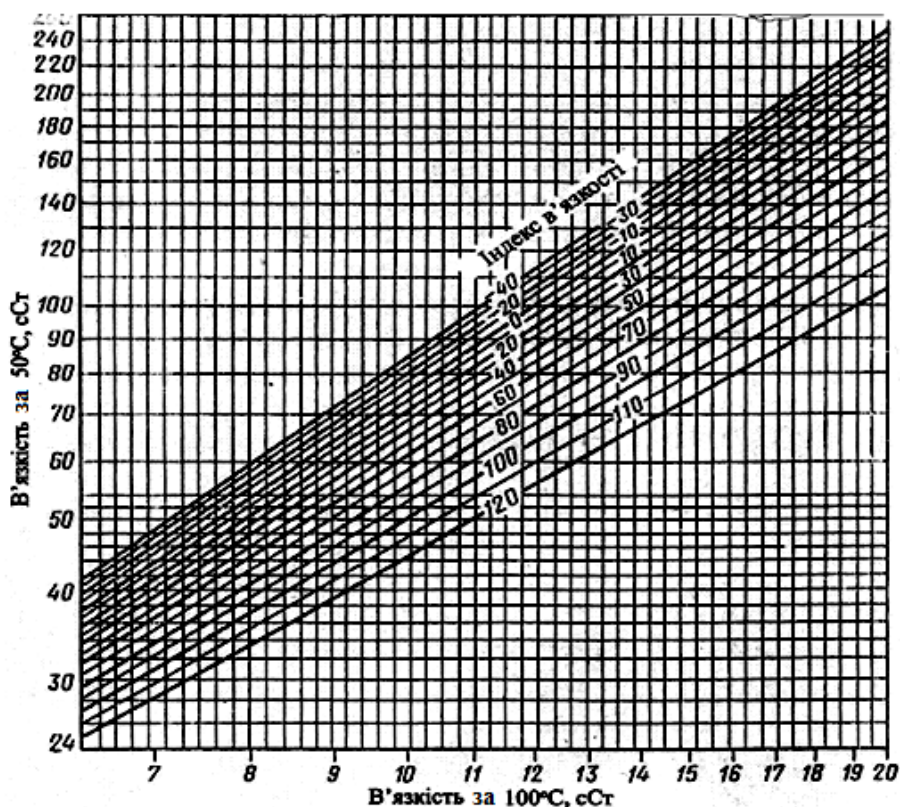


Рис. 6.8. Діаграма для визначення індексу в'язкості (ІВ) мастильних матеріалів, які мають в'язкість до 20 сСт (20 мм²/с) за 100 °С.

Для базових оливо (зокрема незагущених спеціальними в'язкісними присадками) значення ІВ вказує на специфіку їх будови (вуглеводневого складу) і ступеня їх очистки, який обумовлює термоокисну стабільність оливо. За низьких температур, близьких до температури застигання оливо, в'язкість залежить від градієнта швидкості зсуву, який, у свою чергу, визначає втрати енергії на подолання внутрішнього тертя в змащувальній плівці. Так якісна трансмісійна олива SAE 80W (TC₃-9_{тип}) забезпечує рух автомобіля за умови t від (-50 °C) до (-55 °C), тоді як олива TAD-17i – за умови від (+30°C) до (-30°C).

16. Відомо, що вся галузь паливо-мастильних (ПМ) матеріалів базується на засадах таких прикладних наук як:

- а) хімія і технологія ПМматеріалів;
- б) хімотологія: автомобільна, авіаційна тощо;
- в) трибологія як наука про оптимізацію процесів змащування, тертя і зношування;
- г) триботехніка як прикладна наука про раціональну будову вузлів тертя, про якісні мастильні матеріали як конструктивні їх елементи та про ефективну їх експлуатацію.

Ця важлива обставина означає, що є певні чинники, які об'єднують такі галузі знань. Серед низки таких важливих чинників особливо виділяють визначальні, які пов'язані з функціональними категоріями, що характеризують якість мастильних матеріалів, зокрема:

- а) категорія в'язкості базових оливо, технічних рідин, палив і товарних мастильних композицій: динамічна [η , МПа·с] і кінематична [ν , мм²/с або сСТ];
- б) в'язкісно-температурні залежності $\nu(\eta) = f(T)$ або скорочено « ν - T -залежності», які відображаються графічно логарифмічною залежністю та $\text{tg } \alpha$ – кута нахилу прямих до вісі абсцис;
- в) індекс в'язкості (ІВ) як відносна кількісна характеристика – відношення в'язкостей рідин за різних температур;
- г) п'єзокоефіцієнт в'язкості α – величина, що відображає залежність в'язкості від тиску $\eta = f(P)$;
- д) здатність змащувальних середовищ до плівкоутворення на контактуючих поверхнях (плівок товщиною h , мкм або нм), оцінену через ефективну в'язкість оливо, що в свою чергу забезпечує ефективну і безпечну роботу вузла тертя.

За значеннями визначених в'язкостей і ν - T -залежностей сировинних олій можна зробити певні висновки:

- 1) олії в цілому мають задовільні ν - T -залежності, які певною мірою схожі на ν - T -залежності базових мінеральних оливо (рис. 6.6);
- 2) серед всіх олій кращі ν - T -залежності має рицинова олія (рицол);

3) саме тому композиції ріполу із рицолом (ріприцол з його вмістом до 20 % мас.) характеризуються більш сприятливими ν - T -залежностями (рис. 6);

4) олії в цілому і особливо рицол та ріприцол-20 характеризуються досить високими значеннями ІВ – в середньому від 120 до 180 (визначених за номограмою рис. 6.8).

Біооливи, що одержані переробленням ріполу і ріприцолу методом гліколізу (етилен- чи/і діетилен-) за умов певного типу каталізу, характеризуються досить сприятливими значеннями згаданих провідних критеріїв, зокрема:

1) ν - T -залежностей і функціональних властивостей, які наближуються до характеристик кращої синтетичної оливи Orytes-210 DS (рис. 6.7);

2) високими значеннями ІВ, зокрема оливи гліколізованого ряду на основі ріполу і особливо ріприцол-20 мають $ІВ > 160$;

3) високими значеннями п'єзокоефіцієнтів, які визначають їх здатність до утворення на поверхнях стійких, за умов межового мащення і високих навантажень, плівок (h від 3 нм до 6 нм);

4) низькими значеннями коефіцієнта тертя f порядку від 0,02 до 0,04;

5) протизношувальною стійкістю за значеннями d_{zn} від 0,4 мм до 0,6 мм.

17. На експлуатаційні властивості олив і мастильних композицій значний вплив чинить така характеристика в'язкості, як п'єзокоефіцієнт в'язкості α , який враховує залежність в'язкості олив від тиску за інших рівних умов (олива незтискувана, а процес ізотермічний). З підвищенням тиску в'язкість зростає за експоненціальним законом:

$$\eta(p) = \eta_0 \cdot \exp(\alpha \cdot p), \quad (6.9)$$

де η – динамічна (або абсолютна) в'язкість за умови тиску p ;

η_0 – динамічна в'язкість за умови атмосферного тиску;

α – п'єзокоефіцієнт в'язкості, який дорівнює:

$$\alpha = \frac{1}{\eta} \frac{d\eta}{dp} . \quad (6.10)$$

Терміни «п'єзометер», «п'єзокоефіцієнт в'язкості» [англ. і нім. Piezometer, франц. piézomètre] введени в науковий обіг у 20-х роках XIX ст. у зв'язку з роботами англійських фізиків Дж. Перкінса і Х. Ерстеда по стисливості рідин. Подальший розвиток п'єзометрії у XIX ст. здійснили французькі фізики Е. Амага і В. Реньо, а у XX ст. – Т. Річардс і П. Бриджман. Певну частку у розвиток п'єзометрії внесли пітербурзькі вчені різного етнічного походження Г. Паррот, Е. Ленц, тощо.

Для вимірювання стисливості неструктурованих і структурованих рідин (як і твердих тіл) за високих тисків (порядка $p \approx 1 \cdot 10^8 \dots 1 \cdot 10^{10}$ Н/м²)

використовують п'єзометри поршневого або плунжерного типів. За $p \geq 1 \cdot 10^8 \dots 1 \cdot 10^{10}$ Н/м² стисливість тіл вимірюють іншими методами, наприклад, Х-променевим структурним аналізом. Зміну лінійних розмірів тіл під гідростатичним тиском вимірюють лінійним пезометром, який носить назву дилатометра.

Значення п'єзокоефіцієнта α суттєво впливають на такі важливі триботехнічні показники олиव як товщина змащувальної плівки, коефіцієнт тертя, зношуваність, межа контактної витривалості, навантаження заїдання тощо. Точне визначення п'єзокоефіцієнта дозволяє з вірогідністю знаходити ще одну, але найважливішу характеристику олив, а саме – ефективну їх в'язкість, α , отже, і здатність їх до плівкоутворення в контакті під навантаженням вузла тертя із забезпеченням довговічності і надійності його роботи.

Експериментально доведено, що *на значення п'єзокоефіцієнта в'язкості α , як важливої функціональної характеристики олив, значний вплив чинять такі параметри роботи вузлів тертя, як контактний тиск P_{\max} та сумарна швидкість кочення v_{Σ} , яку визначають на роликівих пристроях типів Ш19, Ш19А, чи СМЦ-2. Зокрема показано, що значення коефіцієнта α зростають із збільшенням як контактного тиску P_{\max} , так і сумарної швидкості кочення v_{Σ} . Крім того, дослідження олив різної в'язкості дозволило встановити, що п'єзокоефіцієнт в'язкості α зростає також і за умов підвищення в'язкості. Встановлені залежності характеризуються певною аналогічністю закономірностей зміни значень як P_{\max} так і v_{Σ} . Причому ця аналогічність не залежить від типу і марки олив.*

Важливо констатувати, що для всіх досліджених мінеральних олив, а отже і композицій мінерально-синтетичних та мінерально-біосинтетичних олив залежності значень коефіцієнта α від в'язкості, контактного тиску і сумарної швидкості кочення, одержані на різних роликівих пристроях, апроксимуються рівнянням [131-133, 137]:

$$\alpha = 0,497(19,7 + \nu_0)^{0,15} \cdot P_{\max}^{0,51} \cdot v_{\Sigma}^{0,19}, \quad (6.11)$$

де α – п'єзокоефіцієнт в'язкості;

ν_0 – кінематична в'язкість олив за нормального тиску і за температури поверхонь тертя експериментальних роликів;

P_{\max} – контактний тиск;

v_{Σ} – сумарна швидкість кочення.

Отже, можна стверджувати, що дана формула для розрахунку значень α справедлива для всієї гама мінеральних олив та композицій (1 : 1) цих олив із

синтетичними, а також новими біосинтетичними, одержаними переробкою олій, зокрема ріполу, рицол та їх комполів (табл. 6.3).

Проте вивести узагальнену формулу для α для досліджених синтетичних, а також нових біосинтетичних олиव, похідних від технічних олій, та їх композицій виявилось досить проблематично, оскільки для них п'єзокоефіцієнт в'язкості має більш складну залежність від контактного тиску, сумарної швидкості кочення і в'язкості олив. У зв'язку з цим доцільно аналізувати значення параметра α хоча б для найважливіших синтетичних і нових біосинтетичних олив, які визначені експериментально на роликовому пристрої, оснащеному роликовим віскозиметром (табл. 6. 3).

Таблиця 6.3. Значення п'єзокоефіцієнтів в'язкості α деяких синтетичних (синт.) та нових біосинтетичних (біосинт.) олив

| Масильні матеріали | Значення α [МПа за P_{\max} , МПа: | | | | | | | | |
|--------------------------------|--|------|------|-------|------|------|-------|------|------|
| | 232,6 | | | 284,4 | | | 329,2 | | |
| | та при v_{Σ} , м/с | | | | | | | | |
| | 5,64 | 2,82 | 1,62 | 5,64 | 2,82 | 1,62 | 5,64 | 2,82 | 1,62 |
| 1. ХСН-40-синт. | 28,5 | 26,5 | 25,5 | 32,5 | 31,5 | 31,0 | 35,5 | 34,8 | 33,9 |
| 2. Orites-210DS – синт. | 30,8 | 34,3 | 36,8 | 38,1 | 41,8 | 45,6 | 43,2 | 47,2 | 51,6 |
| 3. Ет-гліріпол – нова біосинт. | 29,3 | 34,8 | 35,6 | 36,3 | 40,2 | 41,3 | 40,6 | 47,5 | 48,7 |

За значеннями коефіцієнта α , розрахованими на основі наведеної вище формули побудована номограма (рис. 6.9), за допомогою якої можна швидко визначити значення п'єзокоефіцієнтів в'язкості певного типу олив, а саме: мінеральних і мінерально-синтетичних, а також композицій на їх основі з додаванням нових базових біо-синтетичних олив за певним співвідношенням (від мінімального 5 % мас. до 8 % мас. і аж до 50 % мас.). Як видно з рис. 6.9, за значеннями параметрів, які характеризують роботу вузла тертя і які входять до вже згаданого рівняння для розрахунку коефіцієнта α , а саме за послідовністю значень цих параметрів: від контактного тиску P_{\max} → до сумарної швидкості кочення і далі → до в'язкості ν за умов $P_{\text{атм}}$. і температури поверхонь тертя, а від неї → до значень α .

18. Доведено, що за різних значень в'язкості олив (ν , η) і особливо п'єзокоефіцієнта в'язкості (α), залежності товщини плівки (h) від контактних тисків (P_{\max}) суттєво різняться. Це підкреслює важливість правильного визначення коефіцієнта α олив для достовірного розрахунку товщини плівки в контакті. Значення експериментально виміряних товщин змащувальних плівок

(h) у контакті найбільш задовільно узгоджуються із розрахованими за такою формулою:

$$h = \frac{0,477 \nu_0^{0,602} \cdot \nu_{\Sigma}^{0,53} \cdot \rho^{0,375}}{10^4 P_{\max}^{0,14}}, \quad (6.12)$$

де ν_0 – кінематична в'язкість олив за температури поверхні тертя, $\text{мм}^2/\text{с}$;

ν_{Σ} – сумарна швидкість кочення у ділянці контакту, $\text{м}/\text{с}$;

ρ – приведений радіус кривизни контактуючих поверхонь, см ;

P_{\max} – контактний тиск в зоні контакту, причому $P = 0,85 P_{\max}$, МПа .

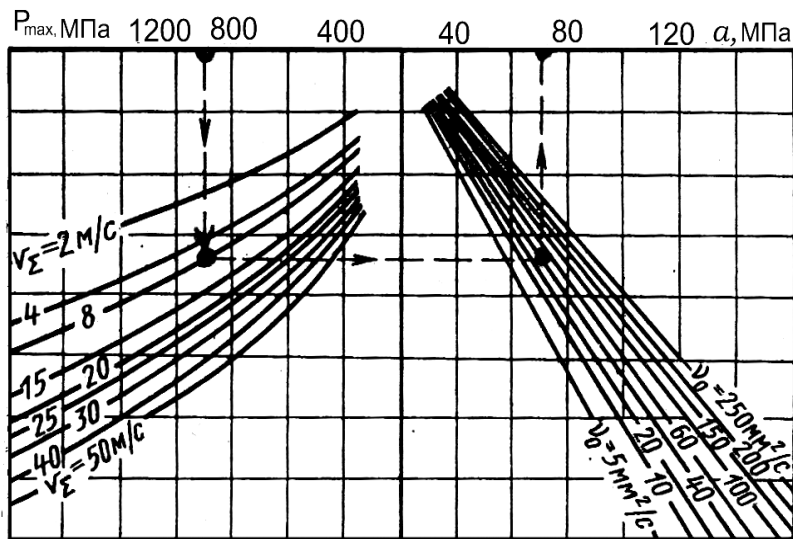


Рис. 6.9. Номограма для визначення коефіцієнта в'язкості мінеральних олив за послідовністю: від значень P_{\max} → до ν_{Σ} ($\text{м}/\text{с}$) → ν_0 ($\text{мм}^2/\text{с}$) і далі → до значення α (МПа).

За даною формулою побудована номограма для визначення товщини плівки (h) в контактні вузлів тертя, в якій врахована залежність в'язкості олив від тиску – коефіцієнт α (рис. 6.10). Причому, алгоритм визначення h за номограмою рисунка такий: від значення P_{\max} за лінією ординати опускаються до перетину із кривими для відповідного значення ρ , далі → за лінією абсцис переміщуються до перетину із відповідною лінією ν_{Σ} , а далі → за лінією ординат до перетину з відповідною лінією ν_0 і далі → за лінією абсцис до перетину із ординатою значень h , мкм .

Аналіз, систематизація і узагальнення результатів випробувань олив схильних до утворення плівок на поверхнях тертя під навантаженням,

дозволили рекомендувати певну умову, яка необхідна для реалізації явища плівкоутворення:

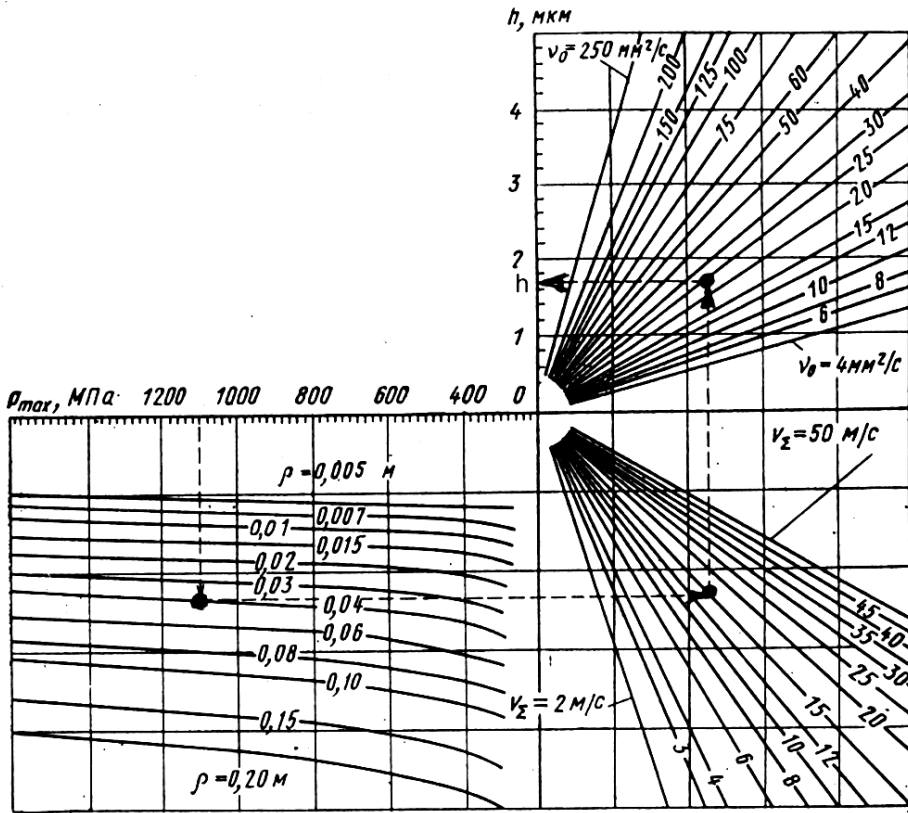


Рис. 6.10. Номограма для визначення товщини змащувальної плівки в контакті деталей вузлів тертя: від значень p_{\max} → до v_{Σ} і далі до v_0 → до значень h .

$$\lambda = f \frac{(p \cdot v_k)^n}{\tau \left(\frac{t_p + t_o}{2} \right)^k} H, \quad (6.13)$$

- де: f – коефіцієнт тертя;
- p – питоме навантаження;
- v_k – швидкість ковзання;
- τ – час припрацювання системи до початку плівкоутворення;
- t_p і t_o температури відповідно поверхні тертя і оливи в момент плівкоутворення;
- H – твердість поверхні тертя;

n, k – показники, які знаходять експериментально;
 λ – питома товщина змащувальної плівки, причому

$$\lambda = h / \sqrt{Ra_1^2 + Ra_2^2}, \quad (6.14)$$

де $\sqrt{Ra_1^2 + Ra_2^2}$ – сума середніх квадратичних значень висот мікроступів шорсткостей двох контактних поверхонь тертя.

Значення величини λ важливі не лише для встановлення меж працездатності змащувальних середовищ, а також руйнування плівок у контактні кочення і ковзання, але може бути використана в описуванні умов зміни режимів змащення даною оливою – від повного ПГД-мащення \rightarrow до часткового або «змішаного» мащення і далі \rightarrow до межового мащення. Якщо значення λ лежать в межах від 3 до 5, то можна чекати, що ПГД-плівка повністю розділить поверхні тертя, тоді як за умови $1 < \lambda < 3$ виникають перші контакти нерівностей, а за умови $\lambda < 1$ – настає межове мащення.

Розділ 7

ІНФРАЧЕРВОНИЙ СПЕКТРОСКОПІЧНИЙ АНАЛІЗ МАСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

1. Дослідження будови і фізико-хімічних властивостей олій як антифрикційних матеріалів та створення композиційних мастил на їх основі стимулює пошук процесів перероблення олій на біосинтетичні матеріали як альтернативи мінеральним ПМ матеріалам. Біосинтетичні ПМ матеріали здатні до майже 100 % біологічного розкладання під час зберігання терміном від 7 до 21 дня та до значного хімічного та біологічного поглинання кисню. Мінеральні і синтетичні оливи, які використовує сучасна техніка, є потужними забруднювачами навколишнього середовища, особливо з причини їх низької біорозкладаємості.

Зроблений авторами комплексний графічний і статистичний аналіз результатів триботехнічних досліджень показав, що із багатьох технічних олій ріпакова олія (скорочено ріпол) є функціонально найважливішою. Разом з тим, ріпол за в'язкісно-температурними і триботехнічними характеристиками поступається кращим мінеральним оливам, синтетичним рідинам і оливам з присадками, що пояснюється: а) високим вмістом ненасичених ацилів (R-C(O)-) у тригліцеридах олій; б) нестабільністю вторинної естерної групи та зв'язку -C-N при вторинному С-атомі в молекулах триацил-гліцеринів олій.

Але ріпол, хоча і важливий з позиції техніко-економічної доцільності його промислового використання, має низку суттєвих недоліків з точки зору як самостійного мастильного матеріалу, так і дисперсійного середовища для композиційних рідких та пластичних мастил:

а) досить високу хімічну активність, отже, термодинамічну нестабільність за рахунок, перш за все, великої кількості ненасичених зв'язків у структурі тригліцеридів кислот;

б) високого вмісту ерукової кислоти, а також високого рівня кислотності;

в) недостатню для дисперсійного середовища в'язкість;

г) відносно низькі протизадирні і протизношувальні властивості та захист металевих поверхонь від зварювання в контактних точках при терті та зношуванні.

2. Відомі методи покращення функціональних триботехнічних властивостей ріполу:

1) створення технологічних композицій на основі поліоксипропіленгліколів та ріполу;

2) трибоактивація хімічних процесів на металічному контакті в присутності ріполу, наприклад, введенням трибополімеризаційних добавок;

3) регулювання полярності і функціональних властивостей ріполу і його модифікацій під час обробки електромагнітним полем;

4) оксєтилювання ріполу або його хімічних модифікацій;

5) хімічні модифікації ріполу, а саме: зниження ненасиченості шляхом димеризації та полімеризації;

6) ефективним способом модифікації гліцеридів ріполу є введення в його структуру трибо-хемо-активних первнів S, P, Cl, які разом з наданням йому протизадирних і протизносних властивостей, покращують стійкість мастил до оксидації;

7) оптимізація багатокомпонентних композицій на основі ріполу або його хімічних модифікацій.

Досліджували хімічну структуру вихідних матеріалів, у першу чергу олій: ріполу, соєвої генетично модифікованої олії (скорочено соеол-2м) та рицинової олії (рицол). Рослинні олії уявляють собою естери гліцерину та вищих одноосновних карбонових кислот. У олій тригліцериди завжди містять парне число атомів Карбону в ацилатній групі. Хімічний склад олій за насиченими та ненасиченими жирними кислотами наведений в [5, 25, 29, 130, 145, 150]. Основні хімічні ацильні компоненти олій складають олеїнова, лінолева, пальмітинова, стеаринова і ліноленова кислоти.

3. Технологія сульфуровання ріполу полягала в тому, що в ній розчиняли за 70 °С ... 80 °С 0,3 г дифеніл-тіо-карбаміду, як каталітичної добавки, вносили осаджену сірку (виробництва фірми MERCK – Німеччина) і нагрівали від 198 °С до 205 °С. Через реакційну масу постійно продували азот для видалення сірководню. За цієї температури проводили витримку 10 хв і охолоджували реакційну масу до кімнатної температури, потім повторювали два цикли нагрівання, витримки та охолодження.

Важливим етапом виконання даного дослідження було *проведення порівняльного аналізу спектрально досліджених матеріалів за чітким алгоритмом*: вихідні олії → продукти їх хемомодифікації → товарні (цільові) продукти → матеріали. Такий підхід дозволяє проаналізувати доказовий взаємозв'язок: склад – будова – фізико-хімічні властивості, експлуатаційні властивості тощо. Перше місце це все досягається спектральним аналізом. Спектроскопічні дослідження та аналіз ІЧ-спектрів базових олій, олив та мастильних композицій на їх основі починали з одержання та аналізу ІЧ-спектрів власне самих олій, зокрема головної з них – ріпакової (рис. 7.1). ІЧ-спектри ріполу та продуктів його сульфуровання отримані на ІЧ-спектрометрі VECTOR-22 фірми «BRUKER» у діапазоні хвильових чисел від 360 см⁻¹ до 4500 см⁻¹ та від 400 см⁻¹ до 4500 см⁻¹ (довжина хвилі λ змінюється від 27,8 мкм

до 2,2 мкм та від 25 мкм до 2,2 мкм відповідно) з використанням призми (пігульки) КВг. Розгортку спектра за хвильовими числами $\lambda^{-1} = \nu'$ здійснювали на діаграмі в межах 210 мм у діапазоні від 360 см^{-1} до 1700 см^{-1} та в межах 225 мм у діапазоні від 360 см^{-1} до 4500 см^{-1} . Хвильові числа визначалися за допомогою комп'ютерної програми Get Data. Помилка при визначенні ν' становила $\Delta\nu' = \pm 1 \text{ см}^{-1}$ у діапазоні ν' від 360 см^{-1} до 1700 см^{-1} та $\Delta\nu' = \pm 1,5 \text{ см}^{-1}$ у діапазоні ν' від 1700 см^{-1} до 4500 см^{-1} . Вихід частоти смуги або певної ділянки спектра за межі $\nu' \pm 2\Delta\nu'$ розцінювали як зсув смуги та звуужування чи розширення ділянки спектру. Помилка під час визначення інтенсивності поглинання не перевищувала 0,25 %.

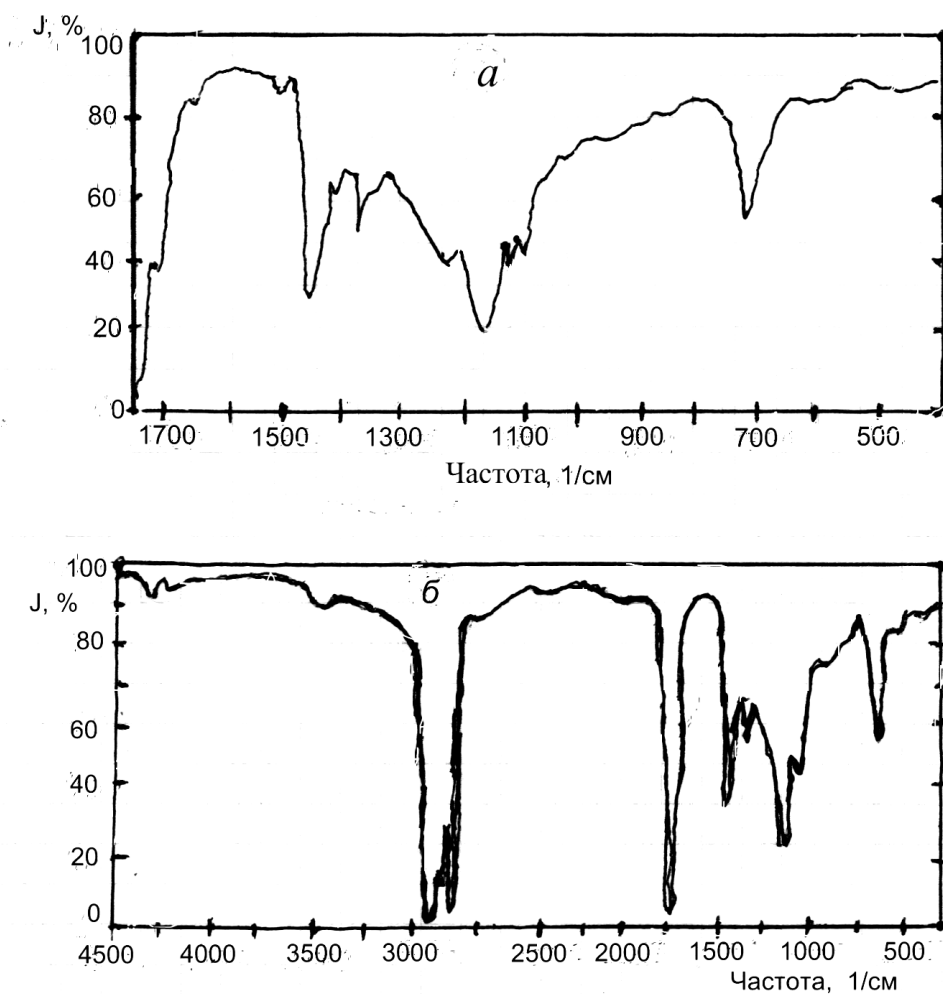


Рис. 7.1. ІЧ-спектр ріпакової олії (ріполу): *a* – фрагментна ділянка «відбитків пальців»; *б* – спектр в діапазоні частот $4500\text{-}400 \text{ см}^{-1}$.

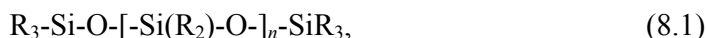
Спектр олеїнової кислоти взятий із джерел (спектрометр Н-800 фірми Гілгер і УОТС, призма (пігулька) NaCl, рідина та роздавлена крапля $\sim 0,01$ мм, діапазон хвильових чисел ν' від 650 см^{-1} до 3800 см^{-1}). Розшифровка ІЧ-спектрів виконана за [5, 6, 8]. В основу кількісного аналізу ІЧ-спектрів покладений закон Ламберта-Бера [6]:

$$A = \lg(J_0 / J) = a \cdot c \cdot h = \lg(AC / AB). \quad (7.1)$$

Розділ 8

ПОЛОРГАНОСИЛОКСАНОВІ ОЛИВИ

1. Полісилоксанові (ПСО) оливи – полімерні сполуки, структура основних ПСО-ланцюгів яких побудована із почергово зв'язаних між собою атомів силіцію і кисню $\dots\text{-Si-O-Si-O-}\dots$, а атоми Si зв'язані, у свою чергу, з боковими органічними роднями R відповідно до загальної формули ПСО-полімерів:



де R – частіше всього метил – CH_3 , етил – C_2H_5 , феніл – C_6H_5 ,
 n – ступінь полімеризації.

2. Залежно від сировини молекулярні ПСО-ланцюги містять певні структурні фрагменти, а саме:

а) диметил-силоксанові $[\text{-Si(CH}_3\text{)}_2\text{-O-}]\dots$, або диетил-силоксанові $[\text{-Si(C}_2\text{H}_5\text{)}_2\text{-O-}]\dots$;

б) дифеніл-силоксанові $[\text{-Si(C}_6\text{H}_5\text{)}_2\text{-O-}]\dots$;

в) метил-феніл-силоксанові $[\text{-Si(CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5\text{)-O-}]\dots$.

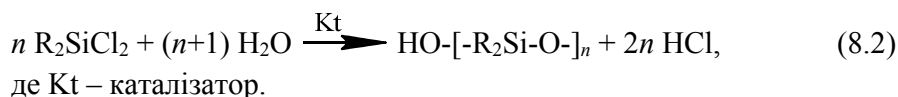
3. Відповідно до природи структурних первнів розрізняють такі основні типи ПСО-олив:

1) полі-диметил- чи полі-діетил-силоксани (ПМС-Х чи ПЕС-Х, де Х – символи індексації товарних продуктів), $n (\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5) = 3 \dots 12$;

2) полі-дифеніл-силоксани (ПФС-Х), $n (\text{C}_6\text{H}_5) = 2 \dots 6$;

3) полі-метил-феніл-силоксани (ПМФС-Х), $n (\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5) = 3 \dots 10$, причому ПСО-ланцюги можуть бути побудовані як блок-кополімери із статистично розподілених по ланцюгу фрагментів $\text{-Si(CH}_3\text{)}_2\text{-O-}$, $\text{-Si(C}_6\text{H}_5\text{)}_2\text{-O-}$ чи $\text{-Si(CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5\text{)-O-}$.

4. Силоксанові полімери одержують гідролізом або метанолізом атомів хлора в дихлор-диорганосилоксанах, що супроводжується поліконденсацією. Кополімеризація різних силоксанів веде до одержання відповідних кополімерів, а додавання триорганосилоксанів веде до утворення силоксанів з кінцевими триметил-силільними групами:



Використовують кислотні каталізатори, зокрема H_2SO_4 , H_3PO_4 , BF_3 , катіонітні смоли, солі деяких металів (Fe, Zn, Sn, Pb, Al тощо).

5. Властивості ПСО-олив залежать від їх молекулярної маси і природи бокових відгалужень R, зокрема вони виявляють порівняно високі температури (t) кипіння ($t_{\text{кип.}}$) та спалаху ($t_{\text{спал.}}$), досить низькі температури

кристалізації (застигання, $t_{заст.}$) та випаровуваність (табл. 8.1). Крім того, безбарвні ПСО-рідини характеризуються низкою визначальних властивостей, а саме:

а) високими показниками гідрофільності, стискаємості, хімічної інертності до агресивних середовищ (навіть за високих температур);

б) малим поверхневим натягом, відносно малою зміною в'язкості в широкому інтервалі температур;

в) високими діелектричними властивостями та термічною і антиокисною стійкістю, зокрема ПМС-оливи – до 180-200 °С, ПЕС-оливи – до 150-600 °С, а ПФС-оливи – до 300-350 °С;

г) інертністю до полімерно-еластомерних матеріалів (табл. 8.1).

Таблиця 8.1. Деякі функціональні властивості силоксанових олиव

| Бокові відгалуження ПСО-ланцюга | ν_{25} , мм ² /с | ВТК | Температура, °С | | d^{25} , г/см ³ | σ , мН/м | $k_{т.р.} \cdot 10^4$ |
|--|---------------------------------|------|-------------------|-------------|------------------------------|-----------------|-----------------------|
| | | | $t_{кр.-(затв.)}$ | $t_{спал.}$ | | | |
| Диметил (СН ₃) ₂ - | 10,0 | 0,57 | -65 | 165 | 0,940 | 20,1 | 10,8 |
| Диметил (СН ₃) ₂ - | 100,0 | 0,60 | -55 | 315 | 0,971 | 20,9 | 9,6 |
| Диметил (СН ₃) ₂ - | 1000,0 | 0,62 | -50 | 315 | 0,973 | 21,2 | 9,6 |
| Етил(С ₂ Н ₅)-метил (СН ₃)- | 42,0 | 0,57 | -100 | 290 | 0,950 | 20,5 | 9,5 |
| Феніл(С ₆ Н ₅)-метил (0,30*) | 100-150 | 0,76 | -50 | 300 | 1,07 | 24,5 | 7,5 |
| Феніл(С ₆ Н ₅)-метил (0,75*) | 500 | 0,84 | -22 | 300 | 1,10 | 28,5 | 7,7 |

ν_{25} – в'язкість кінематична за 25 °С; ВТК – в'язкісно-температурна константа визначається за формулою $(1-\nu_{99}/\nu_{38})$; $t_{кр.}$ – температура кристалізації; $t_{спал.}$ – температура спалаху; d^{25} – густина за 25 °С; σ – поверхневий натяг; $k_{т.р.}$ – коефіцієнт теплового розширення; *мольне співвідношення фенільних і метильних груп в полімері.

6. ПСО-оливи виявляють досить високі в'язкісно-температурні властивості. На рис.8.1 представлені такі характеристики для різних типів ПСО-олив залежно від природи замісників при атомі Si, а також у порівнянні з мінеральною оливою SAE-30.

Досить малі в'язкісно-вагові константи ПСО-олив є наслідком значної гнучкості основного Si-O-ланцюга, обумовленою різницею атомних радіусів (r) атомів Si і C ($r_{Si} \gg r_C$). Підвищення вмісту громіздкіших С₆Н₅-замісників (у порівнянні з СН₃-замісниками) погіршує в'язкісно-температурні

характеристики. Проте, навіть і в цьому випадку вони є кращими у порівнянні з більшістю вуглеводневих олив.

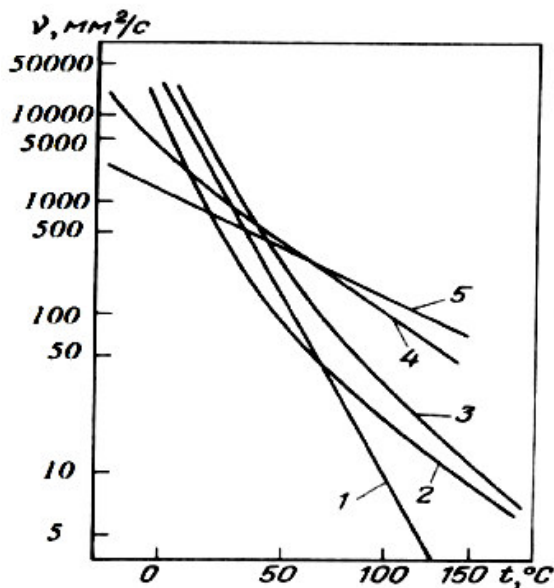


Рис. 8.1. В'язкісно-температурні залежності полісилоксанових олив залежно від типу бокових замісників при атомі Si: 1 – олива SAE-30; 2-4 – феніл-метил-силоксанові оливи з низьким (2), помірним (3) і високим (4) вмістом фенольних (C_6H_5-) груп відповідно; 5 – поліметил-силоксанова (ПМС) олива.

7. ПСО-оливи характеризуються належною стійкістю до напруги зсуву. З підвищенням молекулярної маси олив, а отже зі зростанням їх в'язкості, динамічна в'язкість знижується в міру зростання швидкості зсуву (S, c^{-1}). За швидкостей зсуву аж до $10^4 c^{-1}$ ПСО-оливи в'язкістю нижче $10^3 mm^2/c$ за $20\text{ }^\circ C$ виявляють себе як н'ютоновські рідини. Поверхневий натяг (σ) ПСО-олив (16-30 мН/м за $20\text{ }^\circ C$) нижчий, ніж у більшості вуглеводневих олив. Значення σ зростають з в'язкістю і у випадку ПМС-олив за $50 mm^2/c$ досягають практично сталого значення (21 мН/м), але із збільшенням ступеня феніл-заміщення в ПСО-оливах значення σ також зростають. Густина ПСО-олив (d) зростає в межах даного класу сполук у міру збільшення в'язкості, проте зростання феніл-заміщення в їх структурах веде також до збільшення значень d . Схильність цих олив до спінювання нижча, а теплове розширення їх такого ж порядку, як і у вуглеводневих олив.

8. ПСО-оливи добре розчиняються в аліфатичних, ароматичних і хлорвмісних вуглеводнях, але погано розчиняються у гідрофільних розчинниках (спиртах, кетонах, гліколях тощо). ПМС- і ПЕС-оливи не лише повністю суміщаються з мінеральними оливами, а й суттєво покращують змащувальні властивості утворюваних мастильних композицій. Причому, за певних співвідношень ПЕС/мін-олива проявляється синергетичний ефект – посилення протизадирних і протизношувальних характеристик таких композицій. Оливи типів ПЕС-С1 і С2 (ГОСТ 10957-74) виявляють такі

функціональні властивості: $v_{20} \approx 200-250 \text{ мм}^2/\text{с}$; $t_{\text{спал.}}$ не нижче $260 \text{ }^\circ\text{C}$; $t_{\text{заст.}}$ не вище ($-70 \text{ }^\circ\text{C}$); $d^{20} \approx 950-1050 \text{ кг/м}^3$.

9. Термічне розкладання ПСО-олив починається приблизно за $315 \text{ }^\circ\text{C}$, проте ця температура може бути підвищена до $450 \text{ }^\circ\text{C}$ за рахунок феніл-заміщення в бокових чи/та кінцевих групах. Крім того, продукти хімічного розкладання ПСО-олив (якщо вони не містять галогенів) не викликають корозію, але зменшують в'язкість олив. Незважаючи на те, що ПСО-оливи є добрими розчинниками для газів, наприклад O_2 , N_2 , CO_2 тощо, аж до $200 \text{ }^\circ\text{C}$, стійкість їх до окиснення вища, ніж у чистих вуглеводнів, естерних чи поліалкілен-оксидних олив.

10. Стійкість ПСО-олив до гідролізу обумовлена стійкістю зв'язків Si-O, які розриваються внаслідок гідролізу лише за високих температур, тобто SiO_2 чи силікагель ніколи не утворюється у ПСО-оливах. Радіаційна стійкість ПСО-олив аналогічна їх термоокисній стабільності.

11. П'єзокоефіцієнт в'язкості α , що характеризує зростання в'язкості зі збільшенням тиску у випадку ПМС-олив майже не змінюється, хоча в міру збільшення довжини ПСО-ланцюгів зростає в'язкість. Високі значення α , які позитивно впливають на змащувальні характеристики олив, виявляються лише у феніл-метил-полі-силоксанів, причому α зростає в міру зростання фенільних груп.

12. ПСО-оливи є ефективними змащувальними матеріалами для вальниць і зубчастих передач з тертям коченням. У випадку тертя з ковзанням їх змащувальні властивості залежать від контактних поверхонь металів пар тертя. Особливо несприятливим є поєднання твердих і м'яких криць. У випадку поєднання у парах тертя твердих криць з кольоровими металами, ці оливи виявляють приблизно такі ж змащувальні властивості, як і у випадку аліфатичних вуглеводнів. Силоксан-гліколеві блок-кополімерні оливи виявляють покращені змащувальні властивості, але при цьому втрачається стабільність силоксанового ланцюга.

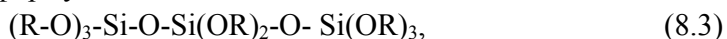
ПСО-оливи з високим феніл-заміщенням (ПФС-, ПФМС-оливи) використовують для змащування турбін, кульових вальниць, різних приладів, а також для вузлів тертя за умов високих температур. Високі температури спалаху, та низькі температури застигання, слабке поглинання води і вологи сприяють їх використанню в якості гідравлічних і гальмівних рідин, олив-теплоносіїв та олив для холодникових машин.

13. На базі ПСО-олив одержують спеціальні високотемпературні пластичні мастила з використанням літєвих мил як загущувачів. Такі пластичні мастила стійкі до $200 \text{ }^\circ\text{C}$ під час змащування вальниць кочення. Завдяки низькому тиску насичених парів силоксанові мастила найбільш придатні для

змащування вузлів тертя за умов високого вакууму. ПФМС-оливи зі значеннями молекулярної маси в межах 600-1000 є ефективними змащувальними матеріалами для дифузійних смоків (вакуум від 10^{-4} до 10^{-7} Па).

14. Полісилоксанові естери слід розглядати як різновидність полісилоксанів, в яких основний ланцюг однаковий, а саме:

...-Si-O-Si-O-Si-..., але бокові відгалуження і кінцеві групи R, зв'язані з атомами Si, різні за своєю природою: в силоксанах – це зв'язки типу Si-C, тобто $R_3\text{-Si-O-}$; $-\text{Si}(R_2)\text{-O-}$, тоді як в силоксанових естерах – це зв'язки типу Si-OR, тобто $(R\text{-O})_3\text{-Si-O-}$, $\text{Si}(\text{OR})_2\text{-O}$. Будову полісилоксанових естерів можна представити загальною формулою:



де R = алкіл ($\text{CH}_3\text{-}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{-}$, аріл (C_6H_5)).

Кожна з восьми (окта) груп R-O – називаються «алкіл-оксі», (скорочено «алкоксі») або «аріл-оксі».

Отже, назва представленого естеру враховує всі елементи будови: окта-алкоксі- або окта-арілоксі-трисилоксан.

Гекса-алкоксі- і гекса-арілоксі-дисилоксани, а також похідні трисилоксанів також складають групу силоксанових естерів. Відомі також похідні з хлор-, фтор-, нітро-, алкоксі чи триалкоксі-групами. Властивості цих сполук різко відрізняються від властивостей силоксанів.

15. Фізико-хімічні властивості полі-силоксаново-естерних (ПСОЕ) олив значною мірою визначаються природою органічних роднів (R), типом естеру, його симетрією і молекулярною масою. Густина власне алкіл – похідних знаходиться в межах $0,86\text{-}0,92$ г/см³; фтор-похідні мають більш високі значення густини.

ПСОЕ-оливи характеризуються досить якісними в'язкісно-температурними залежностями. Розгалуженість ланцюга, так само як і подовження його веде до підвищення в'язкості. І в той же час, розгалуженість ланцюга негативно впливає на в'язкісно-температурну характеристику, тоді як подовження його – покращує цю характеристику. Значення ІВ ПСОЕ-олив знаходяться в межах 140-230.

16. ПСОЕ-оливи виявляють високі температури кипіння (100-200 °C за 130 Па) і завдяки цьому вони мають низьку випаровуваність. Температури спалаху і загоряння відповідають цим показникам для вуглеводневих олив. Вони мають низьку температуру застигання (нижче мінус 65 °C). За термічною стабільністю тетра-алкіл-силоксани і гекса-алкоксі-дисилоксани перевершують органічні діестерні оливи, або подібні до них. За стійкістю до окиснення ці оливи приблизно відповідають вуглеводневим оливам і вона може бути покращена з допомогою присадок-антиоксидантів.

17. Використання ПСОЕ-олив в якості мастильних матеріалів обмежене з причин низької їх гідролітичної стабільності, яка може бути покращена за рахунок введення в їх структурні алкокси-фрагменти груп R-O-, похідних від спиртів (R-OH) з більш довгими ланцюгами R. ПСОЕ-оливи корозійно не агресивні, хоча і не захищають метали від корозії. Вони сумісні з більшістю присадок і не агресивні за відношенням до матеріалів полімерних ущільнень, зокрема еластомерів, але провокують твердіння гумових виробів.

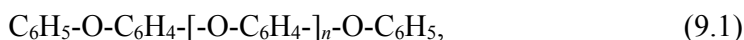
18. ПСОЕ-оливи використовують в основному як теплоносії, олив для автоматичних і дистанційно – керованих пристроїв військової техніки, холодоагентів і олив для холодникових машин. Для змащування вузлів тертя, що працюють за низьких температур, використовують пластичні мастила на базі ПСОЕ-олив (інколи у суміші з іншими синтетичними олівами) з літєвим мильним загущувачем, тощо.

Розділ 9

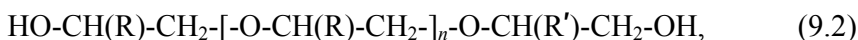
ПОЛІФЕНІЛОВІ ЕТЕРИ

1. Сучасна техніка, яка часто працює за екстремальних умов, потребує мастильних матеріалів і технічних рідин спеціальної будови та цілого комплексу визначальних функціональних і експлуатаційних властивостей, в першу чергу за показником термоокисної стабільності за температур вище 250 °С поряд з іншим, зокрема антифрикційними властивостями, вогнестійкістю, текучістю за низьких температур. Відомо, що основні типи базових олив, а саме: якісні мінеральні, синтетичні вуглеводні, ПАО, естерні оливи, лише частково задовольняють цим вимогам. Саме за показниками визначальної термоокисної стабільності та високої вогнетривкості олив серед відомих традиційних класів (в першу чергу синтетичних) особливо виділяються поліфенілово-етерні оливи як основа мастильних композицій (в т.ч. і гідравлічних).

2. За своєю етерною будовою, представленою узагальненою формулою:

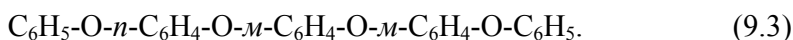


де $n \equiv 3 \dots 10$, вони аналогічні поліалкілен-гліколям:



де $n \equiv 3 \dots 20$.

Такі поліетерні оливи одержують конденсацією лужних фенолятів $\text{C}_6\text{H}_4(\text{R})\text{-ONa}$ з феніл-галогенідами $\text{C}_6\text{H}_4(\text{R})\text{-Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{R})\text{-Br}$ за присутності мідних каталізаторів за методом Ф. Ульмана. Для позначення різних варіантів будови полі-фенілових етерів використовують скорочені формули, в структурі яких указані: положення заміщених фенілових кілець, а саме орто- (*o*-), пара- (*n*-) чи мета- (*m*-); загальне число фенільних і феніленових кілець, число кілець замкнутих оксигеновими атомами і буква Е – етер. Наприклад, формула «*nm5n4E*» означає:



Орто- і пара-заміщені полі-фенілові етери виявляють високі температури топлення, тоді як мета-заміщені – низькі. Оскільки такі етери схильні до переохолодження, вони часто характеризуються нестабільними температурами застигання (кристалізації, $t_{\text{кр}}$). У випадку біс-(*m*-феноксіфеніл)-етерів $t_{\text{кр}}$ близькі до (-15 °С), а у випадку біс-(феноксі-феноксі)-бензенів – $t_{\text{кр}}$ вище +4 °С; у випадку мета-заміщених етерів з 6 чи 7 фенільними кільцями – біля 10 °С і 20 °С відповідно.

3. В'язкісно-температурні характеристики полі-феніл-етерних олив досить сприятливі; вони перевершують такі характеристики поліфенілових

олив внаслідок більшої гнучкості молекулярних ланцюгів, обумовлених вмістом атомів кисню. Серед біс-(феноксіфеніл)-етерів пара-заміщені етери виявляють найкращі, а орто-заміщені етери – найгірші в'язкісно-температурні залежності за стандартом ASTM для температур від 205 °С до 315 °С. В діапазоні 39-99 °С нахил кривих побудованих за ASTM збільшується під час зростання молекулярної маси, але за умови вище 100 °С вони знижуються із збільшенням розміру молекул. В'язкісно-температурні характеристики мета-заміщених полі-фенілових етерів залежно від довжини ланцюга представлені на рис. 9.1.

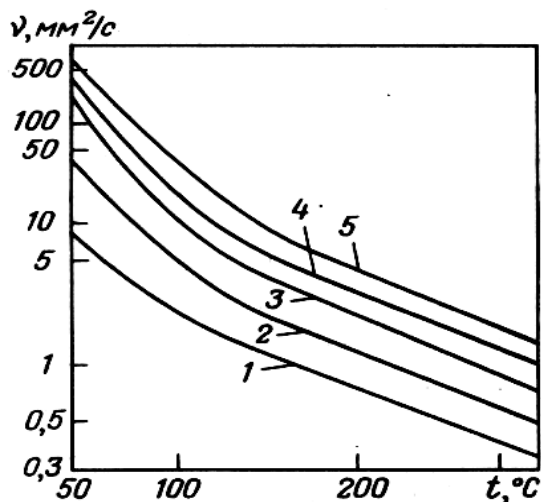


Рис. 9.1. В'язкісно-температурна залежність мета-заміщених полі фенілових етерів (1 – *m*-3P2E; 2 – *mm*-4P3E; 3 – *mmm*-5P4E4; 4 – *mmmm*-6P5E; 5 – *mmmm*-7P6E) від 1→до 5 – зростання молекулярної маси етерів.

4. Закономірно змінюються також значення таких важливих характеристик полі-фенілових етерів, як випаровуваність, температури спалаху та запалювання, у порівнянні з такими ж показниками однієї із поширених естерних (синтетичних) олив – біс-(2-етил-гексил)-себацінатової, що ілюструється даними табл. 9.1. Температури самозапалювання полі-фенілових етерів знаходяться в межах 550-595 °С. Їх алкілзаміщені знижують цей інтервал на 50 °С. Ці етери викликають набрякання традиційних ущільнюючих матеріалів (пластмас, еластомерів).

5. Стійкість до окиснення незаміщених полі-фенілових етерів дещо нижче, ніж у поліфенілів чи тетра-аріл-силанів. Алкілзаміщення у структурі цих етерів чинить негативний вплив на стійкість до окиснення. Антиокисні і антикорозійні властивості цих поліетерів за 315 °С є відмінними. Їх використання за температури 90 °С супроводжується незначним зростанням в'язкості внаслідок утворення продуктів окиснення чи конденсації (приблизно 7 % для біс-[феноксіфеніл]-етера). Стійкість до окиснення незаміщених полі-фенілових етерів дещо нижча, ніж у поліфенілів чи тетра-аріл-силанів.

Алкілзаміщення в структурі цих етерів чинить негативний вплив на стійкість до окиснення. Антиокисні і антикорозійні властивості цих поліетерів за 315 °С є відмінними. Їх використання за температури 90 °С супроводжується незначним зростанням в'язкості внаслідок утворення продуктів окиснення чи конденсації (приблизно 7 % для біс-[феноксіфеніл]-етера).

Таблиця 9.1. Закономірності зміни показників випаровуваності, температур спалаху та запалювання низки незаміщених полі-фенілових етерів

| Поліфеніловий етер | Втрати від випаровування (ASTM D 972-56), % мас. | | Температура, °С: | |
|-------------------------------|--|--------|-------------------------|-------------|
| | 205 °С | 260 °С | спалаху (ASTM D 972-57) | запалювання |
| <i>pp</i> -4P3E | 2,2 | 22 | 260 | 293 |
| <i>mm</i> -4P3E | 2,9 | 33 | 240 | 290 |
| <i>oo</i> -4P3E | - | 55 | 230 | 262 |
| <i>nm</i> -4P3E | 1,8 | 28 | 250 | 293 |
| <i>po</i> -4P3E | 2,8 | 37 | 237 | 275 |
| <i>mo</i> -4P3E | 3,9 | 48 | 235 | 270 |
| Біс-(2-етил-гексил)-себацінат | 8,0 | 96 | 237 | - |

Полі-фенілові етери розкладаються за умови 480 °С із швидкістю 10 % мас./год., тоді як така ж швидкість розкладання естерних олив досягається за умови 340 °С, причому із 1 г етера утворюється лише 1,7 см³ газоватих продуктів розкладання. Ці етерні оливи виявляють досить високу стійкість до йонізуючих випромінювань, що оцінюється незначним зростанням їх в'язкості за умови дози радіації 10¹¹ Ерг/г, зокрема у порівнянні із силоксановими чи естерними оливами. Встановлено, що радіація чинить більший вплив на полі-фенілові етери за низьких температур.

6. За змащувальними властивостями в умовах високих температур (≈ 200 – 300 °С) полі-фенілові етери співпівставні з мінеральними і естерними оливами та перевершують силоксанові оливи. За протизносними, антифрикційними показниками і навантажувальною (несучою) здатністю ці етери близькі до біс-(2-етил-гексил)-себацінатів, проте на практиці вони за цими показниками поступаються мінеральним оливам. Такі етерні оливи використовують як високотемпературні і радіаційностійкі оливи і гідравлічні рідини.

Розділ 10

ЕСТЕРНІ ОЛИВИ

1. Поліестерні оливи одержують каталітичними і оборотними за своїм перебігом реакціями естерифікації, тобто взаємодією карбонових кислот загальної формули R-C(O)-ОН із спиртами загальної формули R-CH₂-ОН відповідно до узагальненого рівняння:



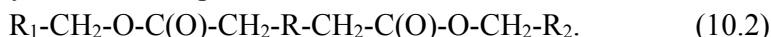
де R₁ і R₂ – однакові або різні за будовою вуглеводневі залишки.

Якщо пряма реакція – естерифікація є продуктивною, то зворотня – гідроліз утворених естерів є вкрай не бажаною. Традиційним методом зменшення її негативного впливу на процес одержання естерів є видалення із реакційної маси в реакторі накопичуваної води, частіше всього методом її відгонки у формі азеотропу з толуолом (чи бензолом). Реакція естерифікації здійснюється за умов кислотних каталізаторів, кращими з яких є: *n*-толуолсульфо кислота CH₃-C₆H₄-SO₃H (*n*-ТСК), фосфатна кислота та похідні від неї триалкіл- чи триаріл-фосфонати (аліфатичні чи ароматичні естери фосфатної кислоти); кислотні твердофазні катіоніти (сульфатні, фосфонатні чи сульфо-фосфонатні) тощо.

2. За походженням естерних олив від певних типів спиртів та кислот виділяють певні їх типи:

2.1. Естери, похідні від первинних спиртів з розгалуженими ланцюгами, частіше всього від *ізо*-бутанола CH₃-CH(CH₃)-CH₂-ОН, 3-метил-1-бутанола (*ізо*-амілового) (CH₃)₂-CH-CH₂-CH₂-ОН, 2-етил-1-бутанола C₂H₅-CH(C₂H₅)-CH₂-ОН; 2-етил-1-гексанола C₄H₉-CH(C₂H₅)-CH₂-ОН тощо, та від лінійних дикарбонових кислот, частіше всього від: адипінової HO-C(O)-CH₂-(CH₂)₂-CH₂-C(O)-ОН, себацінової HO-C(O)-CH₂-(CH₂)₄-CH₂-C(O)-ОН, азелаїнової HO-C(O)-CH₂-(CH₂)₅-CH₂-C(O)-ОН.

Загальна формула таких естерів має вигляд:



2.2. Естери, що походять від монокарбонових кислот R-CH₂-C(O)-ОН з розгалуженими ланцюгами (R), наприклад: *ізо*-масляної CH₃-CH(CH₃)-C(O)-ОН, *ізо*-валеріанової CH₃-CH(CH₃)-CH₂-C(O)-ОН тощо, та від лінійних діолів (двоатомних спиртів) HO-CH₂-R₁-CH₂-ОН чи полі-алкілен-гліколів загальної формули HO-[-CH₂-CH(R₂)-O-]_{*n*}-H (де *n* – ступінь олігомеризації, R₂≡CH₃, C₂H₅-), наприклад, 1,4-бутан-діола HO-CH₂-(CH₂)₂-CH₂-ОН, діетиленгліколя HO-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-ОН, три-етилен-гліколя HO-[-CH₂-CH₂-O-]₃-H, тетра-

пропілен-гліколя $\text{HO}[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}]_4-\text{H}$, полі-етилен-пропілен-гліколя $\text{HO}[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}]_x[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}]_y-\text{H}$.

Загальна формула таких естерів має вигляд:

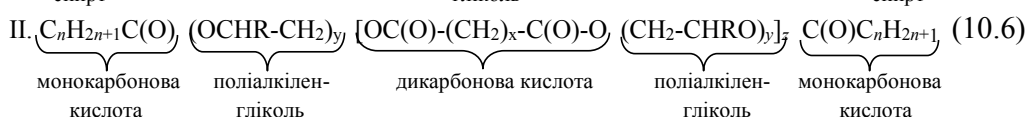
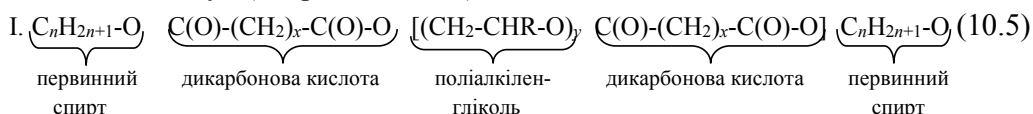


2.3. Естерні оливи, похідні від лінійних первинних спиртів $\text{R}'-\text{CH}_2-\text{OH}$, наприклад, алілового, гексилового, октилового тощо, та розгалужених дикарбонових кислот $\text{HO}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{R}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$, наприклад, метил- (чи етил-) адипінової, метил- (чи етил-) себацінової кислот. Загальна формула таких естерів схожа на формулу естерів, згаданих у п. 2.1.

2.4. Естерні оливи, які одержують естерифікацією розгалужених первинних дво- чи тетра-атомних спиртів (так званих неопентил-поліолів), зокрема неопентил-гліколя $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_2-\text{OH})_2-\text{CH}_3$, триметил-пропана $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-(\text{CH}_2\text{OH})_3$, пентаеритрита $\text{C}-(\text{CH}_2\text{OH})_4$, монокарбовими кислотами, наприклад, пальмітиновою $\text{C}_{15}\text{H}_{33}\text{C}(\text{O})-\text{OH}$, олеїною $\text{C}_{18.1}\text{H}_{33}\text{O}_2$ тощо. При цьому одержують цілу групу олив загальної назви неопентил-поліестери і загальної формули:



2.5. Комплексні естери, які одержують комбінацією процесів естерифікації спиртів кислотами, причому кожна пара спирт-кислота мають різну будову; зокрема розрізняють два типи таких комбінаційних естерів загальних формул, які представляють їх молекули фрагментами, похідними від відповідних сполук (спиртів і кислот):



Залежність функціональних властивостей естерних олив від їх будови підпорядковується тим же положенням, що і у випадку вуглеводнів. Оксиген естерної групи аналогічно оксигену етерних олив за своєю «поведінкою» відповідає метиленовій ($-\text{CH}_2-$) групі. Вплив карбоксильної групи виражено слабкіше, ніж вплив метильної ($-\text{CH}_3$) групи у боковому ланцюзі. Естерні групи в середині ланцюга різко знижують температуру топлення ($t_{\text{пл}}$).

Естерні оливи, структура яких описана в п. II (10.6) виявляють певні особливі властивості, зокрема: а) нижчі значення ІВ; б) більш високу випаровуваність; в) менш сприятливі температури застигання ($t_{\text{заст}}$); г) більш чітку схильність до утворення емульсій з водою, а отже і до гідролізу у порівнянні з естерами, описаними формулою п I (10.5). Значне покращення

властивостей цих олив може бути досягнуто приготуванням їх сумішей з мінеральними оливами.

3. Спеціальної будови і властивостей естерні оливи широко використовуються в реактивній авіації (особливо надзвуковій), вузли тертя якої експлуатуються за досить високих температур і за швидкостей 3 Маха (наприклад, вальниці: за умови 1-2 Маха – 265 °С; 3 Маха – 315 °С; 4 Маха – 425 °С).

Поряд з традиційними вимогами, яким повинні відповідати оливи для турбінних двигунів, – нетоксичність, сумісність з еластомерами і полімерами ущільнень і покриттів, з металами, висока температура спалаху – вони повинні виявляти і специфічні властивості, зокрема, відносно малу в'язкість особливо за низьких температур та низьку температуру застигання. За високих швидкостей зсуву і температур, що розвиваються у польоті, оливи повинні забезпечувати добре змащування вальниць і редукторів та мати достатню в'язкість і стійкість до окиснення за високих температур, низьку випаровуваність і мінімальну здатність до піноутворення (що особливо важливо за умови польотів на значних висотах).

4. Комплексні естери (п. 2.5) мають більш високі молекулярні маси і отже значно вищі вихідні в'язкості. За показниками температур спалаху ($t_{\text{спал.}}$) і застигання, а також низькотемпературної в'язкості естери типу II (10.6) перевершують естери типу I (10.5), в структурі яких саме поліетиленгліколи обумовлюють більш низькі температури застигання у порівнянні з молекулами на основі довголанцюгових аліфатичних гліколей (типу 1,4-бутан-діола; 1,6-гексан-діола тощо) і при цьому надають оливам належних значень в'язкості та випаровуваності. Властивості естерних олив як традиційної, так і комплексної структури, приведені в табл. 10.1.

Як видно з табл. 10.1, естери себацинової кислоти мають самі високі значення індексу в'язкості, оскільки вони мають довші ланцюги, але за низьких температур в'язкість цих олив різко збільшується і оливи починають кристалізуватись. Саме тому використовують суміш естерних олив, в'язкість яких не перевищує 13000 мм²/с за температури (-40 °С).

5. Естерні оливи лінійних дикарбонових кислот характеризуються значно кращими в'язкісно-температурними залежностями, ніж мінеральні оливи і, крім того, мають досить високі значення ІВ, які знижуються відповідно до зростання ступеня розгалуженості ланцюгів. Малорозгалужені естери виявляють найкращі функціональні властивості, особливо ті естери, які містять метильні групи (СН₃-), що суміжні з карбоксильними групами. Введення двох СН₃-груп у лінійні дикарбоксильні ланцюги чинить більш сприятливий вплив

на в'язкість і низькотемпературні властивості діестерних олив, ніж введення C₂H₅-груп у два спиртових родні.

Таблиця 10.1. Деякі функціональні характеристики естерних олив

| Естерна олива за її походженням від: спирту-кислоти-полігліколя | В'язкість, мм ² /с за температури, °С | | | ІВ | Температура, °С | | Тиск парів, МПа за 205°С |
|---|--|-------|-------|-----|--------------------|--------------------|--------------------------|
| | 99 | 38 | -40 | | t _{заст.} | t _{спал.} | |
| Традиційні естерні оливи: | | | | | | | |
| Біс-(2-етилгексил)-естер кислоти: | | | | | | | |
| • себацінової | 3,31 | 12,50 | 7350 | 154 | < -60 | 222 | 1,04 |
| • азелаїнової | 3,01 | 11,10 | 6870 | 144 | -73 | 213 | 2,00 |
| • адипінової | 2,38 | 8,22 | 4420 | 120 | -60 | 201 | 4,10 |
| Біс-(С ₈ -оксоспирт)-естер кислоти: | | | | | | | |
| • себацінової | 3,79 | 14,67 | 9750 | 171 | -51 | 218 | 1,20 |
| • азелаїнової | 3,38 | 12,53 | 6830 | 166 | -57 | 218 | 1,50 |
| • адипінової | 2,84 | 10,15 | 5110 | 143 | -79 | 205 | 3,50 |
| Біс-(2-етил-гексил)-естер фталевої кислоти | 3,45 | 13,70 | 8370 | 160 | -46 | 206 | 1,60 |
| Естерні оливи, що одержані із неопентил-поліолів і відповідних кислот (п. 2.4, неопентилполіол-естерів), зокрема із: | | | | | | | |
| Триметил-пропана і кислот: | | | | | | | |
| • себацінової | - | 18,0 | - | 138 | -54 | 263 | - |
| • азелаїнової | - | 14,5 | - | 128 | -60 | 240 | - |
| • адипінової | - | 12,0 | - | 113 | -60 | 232 | - |
| Комплексні естерні оливи, одержані із 2-етил-гексанола, поліетиленгліколя-200 і карбонових кислот: | | | | | | | |
| • себацінової | 10,10 | 52,40 | 23500 | 151 | -51 | 249 | - |
| • азелаїнової | 8,80 | 43,80 | 18500 | 13 | -57 | 238 | - |
| • адипінової | 7,20 | 35,70 | 21500 | 153 | -54 | 232 | - |
| Комплексні естерні оливи, одержані із С₈-оксіспирту, поліетиленгліколя-200 і карбонових кислот: | | | | | | | |
| • себацінової | 11,00 | 57,70 | 25900 | 151 | -45 | 271 | - |
| • азелаїнової | 10,00 | 51,20 | 23500 | 152 | -57 | 251 | - |
| • адипінової | 7,10 | 34,80 | 18700 | 155 | -45 | 238 | - |

Дві бокові CH_3 -групи розташовані у центрі молекули естерів запобігають міжмолекулярній взаємодії і саме тому сприяють різкому зниженню температури застигання олив без негативного впливу на в'язкісно-температурні властивості.

Допустимі значення зміни рівня в'язкості в часі за умови зниження температури відповідно до певних специфікацій (наприклад, американської специфікації MIL-L 7808) досягаються лише у випадку естерних олив, часто ще і за умови вмісту якісних присадок, що покращують індекс в'язкості до 170-180. Якісними в'язкісними присадками до діестерних олив визнані поліметакрилати (акрилоїди), а також комплексні естерні оливи, які є особливо ефективними за високих експлуатаційних напруг зсуву. Крім того, комплексні естери позитивно впливають на несучу здатність олив. Доведено, що несуча здатність естерних олив, комплексних естерів, полі-гліколь-естерів, естерів силікатної і фосфатної кислот приблизно вдвічі більше несучої здатності мінеральних олив. Цей функціональний показник настільки важливий, що незважаючи на високу вихідну їх несучу здатність, все ж таки до цих естерних олив додають спеціальні присадки з метою ще підвищити як несучу їх здатність, так і протизадирні властивості.

6. Дуже важливими характеристиками естерних олив є їх стійкість до таких функціональних чинників як: окиснення, високі температури і гідроліз. За температури вище 65°C та в присутності металів (особливо міді) естерні оливи не мають достатньої стійкості до окиснення. Але вони виявляють досить високу схильність до антиоксидантів і до дезактиваторів металів. Саму високу стійкість до окиснення виявляють біс-(2-етил-гескил)-себацінат, C_8 - і C_{10} -адипінат оксоспирта, C_8 -азелаїнат оксоспирта (рис. 10.1). Один із методів випробування корозійної і окисної стабільності олив передбачає пропускання 5 л/год. повітря через оливу за умови 175°C протягом 72 год. в присутності одного з металів Cu° , Mg° , Al° , Ag° або криці (MIL-L-7808 D). Розроблено багато методів випробувань корозійної і окисної стабільності олив, які відрізняються різним рівнем достовірності результатів. Одним із поширених і досконалих є метод цих випробувань, передбачений стандартом ASTM D-525-55 (рис. 10.1). Підвищують корозійну, окисну і термоокисну стабільність за допомогою підібраних за оптимізованими якісними показниками ефективних функціональних присадок, а саме: антикорозійних та антиокисних. Асортимент таких присадок постійно оновлюється за рахунок розроблення все більш ефективних присадок.

7. Гідролітична і термічна стабільності естерних олив залежать значною мірою від їх структури, зокрема від просторових факторів. Гідроліз,

який можливий за високих температур у присутності кислих чи лужних речовин, практичного значення не відіграє, оскільки вода нерозчинна в естерних оливах, а мікрокількість її швидко випаровується із оливного середовища.

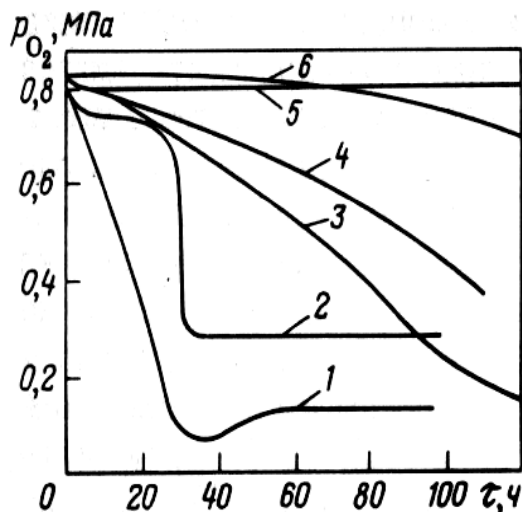


Рис. 10.1. Стійкість до окиснення важливих сировинних спиртів та діестерних олив, похідних від цих спиртів і карбонових кислот (адипінової і себацінової): тиск кисню (P_{O_2}) за $100\text{ }^\circ\text{C}$ $0,8\text{ МПа}$ відповідно до стандарту ASTM D-525-55: 1 – C_8 -оксоспирт; 2 – 2-етил-1-геканол; 3 – C_8 – оксосебацінат; 4 – діоксо-себацінат; 5 – біс-(2-етил-гексил)-адипінат; 6 – біс-(2-етил-гексил)-себацінат.

8. Естерні оливи на основі діалкілсебацінатів придатні для змащування сучасних реактивних двигунів. Комплексні естери з високою в'язкістю рекомендовані в якості трансмісійних олив для турбогвинтових двигунів. Просторової будови естери на основі неопентил-поліолів використовують переважно для двигунів надзвукової авіації завдяки їх високій термічній стабільності. При додаванні цих олив до моторних олив вони покращують в'язкісно-температурні характеристики оливної композиції, без підвищення низькотемпературної в'язкості та н'ютоновської текучості. Естерні оливи придатні також для дизельних двигунів та в якості компресорних і приладних олив.

9. Естери неопентил-поліолів з прямолінійними монокарбоновими кислотами мають більш високі у порівнянні з естерами кислот з розгалуженими ланцюгами значення ІВ, температур спалаху і застигання, які, як і слід було передбачати, зростають зі збільшенням довжини ланцюга кислот (рис. 10.2, табл. 10.1). Число ОН-груп поліолів чинить такий же вплив, хоча він і неоднозначний. Змащувальні властивості таких естерів також покращуються зі збільшенням їх молекулярної маси. Естери розгалужених кислот поступаються естерам прямолінійних кислот. З огляду на низку визначальних функціональних властивостей неопентил-поліолієві естери використовують не лише в якості олив для реактивних турбін і високотемпературних газових турбін, але і в якості гідравлічних рідин, присадок до мастил для прокатки

металів, олив-теплоносіїв тощо. Пластичні мастила на основі неопентил-поліолових естерів рекомендовані до використання у вузлах тертя і в процесах за високих температур (витримують 300-годинні випробування за умови 175 °С). Додавання до мастил інгібіторів корозії і окиснення покращують їх функціональні властивості.

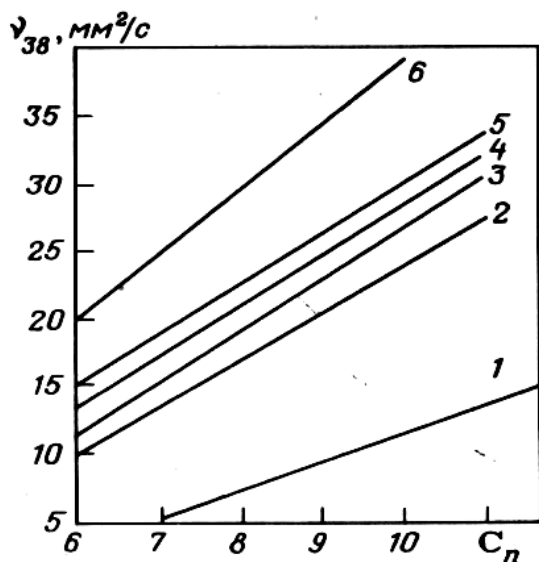


Рис. 10.2. Залежність кінематичної в'язкості (ν_{38}) різних неопентил-поліолових естерів від числа атомів (C_n) у ланцюгу карбонової кислоти: 1 – естер неопентил-гліколя; 2 – естер триметил-ол-етана; 3 – естер триметил-ол-пропана; 4 – естер триметил-ол-бутана; 5 – естер триметил-ол-гексана; 6 – естер пентаерітри.

У виробництві пластичних мастил використовують також суміші силоксанових і діестерних олив. Причому, силоксанова компонента забезпечує добрі показники випаровуваності і синерезису, тоді як естерна складова забезпечує малий знос підшипників. Мастила на основі естерних олив заслуговують особливої уваги під час використання за умов низьких температур, зокрема до (-75)°С (відповідають вимогам специфікацій MIL K-23827 та DTD-825).

Розділ 11

ПРИСАДКИ ДО МАСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

Вступ

Сучасні мастильні матеріали являють собою гомогенні, термодинамічно стійкі композиції, які виробляють шляхом компаундування відповідних, дослідними методами підібраних базових олив (мінеральних, синтетичних чи оптимізованих їх сумішей) та синтетичних сполук певної будови і визначених властивостей – так званих присадок: однієї з таких сполук чи декількох – так званого пакету присадок. Метою формування таких товарних, оптимізованих за складом і властивостями композицій є забезпечення належних (бажано найкращих) функціональних характеристик і експлуатаційних показників при їх використанні у вузлах тертя сучасних машин і механізмів. Деякі присадки впливають на фізико-хімічні властивості базових олив (в'язкісно-температурні характеристики, здатність до кристалізації тощо), деякі виявляють в складі композицій так званий трибохімічний ефект. Вони можуть доповнювати один одного, виявляючи синергетичний ефект, або спричинювати антагоністичний ефект. Більшість сучасних присадок виконують декілька функцій (багатофункціональні присадки). При цьому знижується можливість взаємодії різних присадок поміж собою, що призводить до виникнення ефекту антагонізму.

Присадки поділяють на ті, що покращують певні функціональні властивості базових олив (зокрема, низькотемпературні властивості, в'язкісно-температурні характеристики тощо), і ті, що надають оливним фракціям властивостей, яких вони не мають (здатність до емульгування, антикорозійні, протизадирні властивості тощо). Оливи, які містять відповідні присадки, оптимізовані за їх властивостями і вмістом, характеризуються особливо високими експлуатаційними характеристиками та різнобічністю їх функціональних призначень і стали суттєвими конструкційними елементами вузлів тертя (трибосистем) сучасних машин і механізмів, що забезпечують їх ефективну тривалу і безпечну експлуатацію.

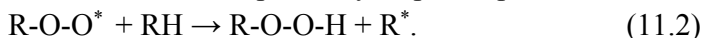
11.1. Антиокиснювальні присадки – антиоксиданти, дезактиватори металів

1. Окиснення нафтових вуглеводнів у складі мінеральних олив проходить за роднево-ланцюговим механізмом через алкільні та пероксидні родні. До такого окиснення особливо чутливі сполуки, які містять активні атоми гідрогену, наприклад, третинні або атоми гідрогену в α -положенні до подвійних карбон-карбонових зв'язків, або до ароматичних кілець. Саме ці Н-атоми

відщеплюються під впливом, так званих, ініціаторів, утворюючи родні з карбоном у центрі, які вступають у реакцію з киснем з утворенням пероксидних роднів:



У результаті хімічної реакції цих пероксидних роднів з вуглеводневими молекулами ініціюється розвиток ланцюгової реакції утворення радикалів



2. Наступні хімічні реакції пероксидних або інших роднів призводять до одержання спиртів, кетонів, карбонових кислот та аналогічних їм молекул, кожна з яких може бути основою для утворення конденсованих, оксигенвмісних, високомолекулярних сполук. Залежно від умов у мінеральних оливах накопичуються смолисті шлаго- або лакоутворюючі речовини, які після подальшого старіння та окиснення можуть призвести до випадіння «окисненого» осаду та утворення вуглеводистих відкладень.

3. Сполуки, які переривають ланцюгову реакцію окиснення у цих процесах автоокиснення, шляхом взаємодії з роднями та/або розкладу пероксидів, називають інгібіторами окиснення або антиоксидантами. Сульфур-, фосфор-вмісні сполуки або сполуки, що містять обидва первня, руйнують пероксиди відновленням гідропероксидів до спиртів. Атоми сульфуру або фосфору відповідно окиснюються. Двовалентні сполуки сульфуру (сульфіди) утворюють сульфоксиди та сульфони; тривалентні фосфорні сполуки (фосфіни) перетворюються у п'ятивалентні сполуки (фосфати), а органічні сполуки чотиривалентного сульфуру руйнують пероксиди.

4. Сполуки металів здатні спричинювати як реакції окиснення, так і відновлення (рис. 11.1). Вони потрапляють у мастильну оливу внаслідок абразивного зношування контактних поверхонь металів або корозії, що викликається кислотними продуктами окиснення або продуктами згоряння палива. Вони здатні утворювати комплекси і, таким чином, можуть бути «замасковані» так званими дезактиваторами.

5. Враховуючи складність процесів окиснення та вплив на їх швидкість температури, часто використовують комбінації декількох антиоксидантів, що забезпечує зменшення окиснення оливи. Концентрація інгібітору в оливі зменшується внаслідок його втрачання на реакцію з пероксидами, які утворюються в процесі окиснення, і в міру спрацьовування інгібітора, окиснення оливи посилюється. Окрім того, каталітичний ефект заліза та міді (рис. 11.1) також свідчить, що оливи парафінової основи глибокого очищення виявляють більшу схильність до комбінованих сульфур- та фосформісних інгібіторів, ніж оливи ароматичної основи. Це означає, що

ефективність інгібіторів окиснення збільшується із зниженням вмісту ароматичних вуглеводнів.

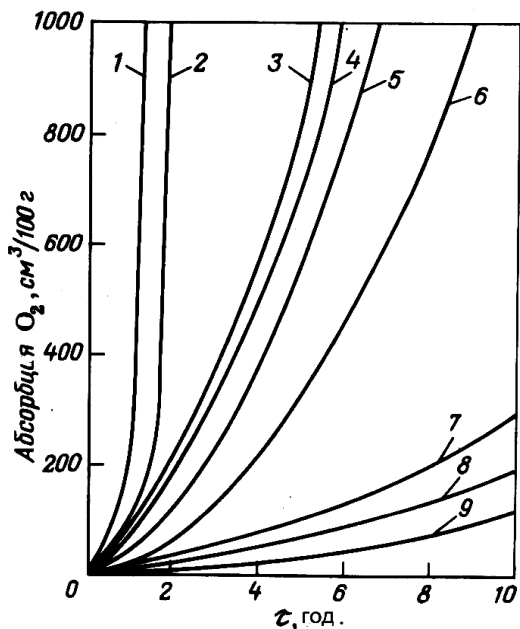


Рис.11.1. Здатність мінеральних оливи до окиснення за 175 °С залежно від глибини очистки та введення металів та інгібіторів:

1 – олива, яка містить Cu; 2 – олива, яка містить Fe; 3 – олива з Са-детергентом; 4 – олива SAE 10 (IB 20) чистої ароматичної основи; 5 – олива SAE 10 (IB 112); 6 – олива (4) з фосфорно-сульфуровим інгібітором; 7 – олива (2) з фосфорно-сульфуровим інгібітором; 8 – олива (3) з фосфорно-сульфуровим інгібітором; 9 – олива (1) з фосфорно-сульфуровим інгібітором.

6. Ефективність антиоксидантів у мастильних оливах досліджують за жорстких лабораторних умов з метою скорочення тривалості випробувань. Мова йде про стандартизовані методи: випробування за Баадером відповідно до DIN 51 554, дослідження турбінних оливи (TOST) за DIN 51 587, дослідження у бомбі, що обертається за ASTM D-2272. Але для створення товарних композиційних мастил необхідні тривалі експлуатаційні випробування. Це особливо відноситься до моторних оливи, коли лише випробування у двигуні дозволяють дати оцінку високотемпературну ефективність найбільш поширених, традиційних присадок – дитіофосфатів та інших.

7. Новий стандарт на окислювальну стійкість мастильних оливи (базових та композицій) за ASTM D 7528 ROBO є альтернативою вартісному випробуванню за методом Sequence IIIA. ROBO. Особливостями цього стандарту є: а) що він базується на методиці, яка признана у галузі (ASTM D 7528); б) що він характеризує як окиснення, так і випаровування; в) що він переважно стосується рецептур композицій для легкових автомобілів; г) що він забезпечує таке ж прогнозування реологічної категорії, що і Sequence IIIA.

Стандарт ROBO дозволяє визначити: а) % збільшення в'язкості, який розраховується за формулою $PVIS = (v_{ок.ол.} - v_{ол.}) / v_{ол.}$, досягаючи значень у межах 69-106; б) динамічну в'язкість η , мПа·с за ASTM D 5293 за умови $t = -$

30°C (в межах 13,70-19,90); в) динамічну в'язкість η , мПа·с за ASTM D 4684 за умови $t = -30^\circ\text{C}$ (в межах 37,60-61,30); г) межу текучості, Па (в межах 35-140).

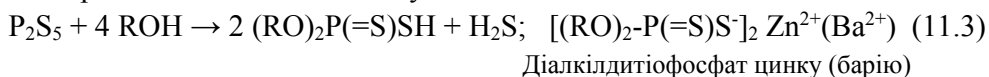
8. Сульфур і його сполуки є ефективними інгібіторами окиснення (хоча вони і виявляють кородуючу дію до металів). Раніше у якості інгібіторів використовували такі продукти, як сульфуровану спермацетову олію у вигляді складного естеру, та відповідні спирти аліфатичної будови, що мають досить високу термічну стабільність. Їх загальна структура залежить від вихідної сировини та умов реакції, але завжди містять у своїй структурі так звані сульфідні (-S-), дисульфідні (-S-S-) чи полісульфідні (-S-S-S-) групи: $-\text{CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-}$, $-\text{CH}_2\text{-S-S-CH}_2\text{-}$, $=\text{CH-S-S-CH}=\text{}$ тощо.

9. Особливої уваги заслуговують S-присадки, що одержані високотемпературним сульфуванням алкільних естерів вищих жирних кислот умовної назви «алк-ест-ВЖК» (так званих технічних рідин) загальної формули R-C(O)-OAlk , де R-C(O) – ацильні залишки ВЖК: олеїнової ($-\text{CH}=\text{CH}-$), лінолевої ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$), стеаринової $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{C(O)-}$ та інших кислот, а Alk-O- – залишки відповідних спиртів, найчастіше всього бутилового, ізобутилового, 2-етил-гексилового, які в структурі ацилів R-C(O)- містять певну кількість сульфідних груп: $\text{R-C(O)-OAlk} + n \text{S} \xrightarrow{t} \text{R(-S-, -S-S-)-C(O)-OAlk}$ – умовної назви “алкіл-ест-ВЖК- $n\text{S}$ ”, де $n\text{S}$ – вміст груп S^2 в молекулах в межах 6-12 % мас. Проміжні технічні рідини одержують частіше всього із технічних олій: або алкоголізом їх відповідними спиртами, або естеролізом їх такими естерами, як ацетати тих же спиртів.

10. Поряд з цими продуктами реакцій з сульфуром у якості інгібіторів окиснення запропоновано велику кількість більш або менш досліджених діалкілсульфідів та полісульфідів, діарилсульфідів, модифікованих тіолів, меркапто-бензимидазолів, тіофен-похідних, ксантогенатів, діалкіл-дитіокарбаматів цинку, тіогліколів, тіоальдегідів та інших сполук. Серед алкілароматичних сполук сульфуру важливе місце займають дибензилсульфід, дибензил-дисульфід тощо.

11. Утворення металокомплексів між одним із феноло-дисульфідів – біс-(діалкіл-фенол)-дисульфідом загальної формули $\text{R}_2(\text{OH})-\text{C}_6\text{H}_2-\text{S-S}-\text{C}_6\text{H}_2-(\text{OH})\text{R}_2$ і, наприклад, катіонами Sn^{2+} збільшує їх активність, особливо за умови естерифікування двох OH -груп молекули ВЖК або за умови введення до молекули довголанцюгових алкільних радикалів з метою забезпечення розчинності в оливах і мастильних композиціях. Сульфур- і нітроген-вмісні сполуки також придатні до застосування в якості інгібіторів окиснення базових олив і мастильних композицій.

12. Солі металів тіофосфорних кислот (містять одночасно атоми S і P) використовують, головним чином, у якості інгібіторів для моторних олив. Сполуки, що містять сульфур та фосфор, значно ефективніші, ніж інгібітори, що містять тільки сульфур чи фосфор. Широке застосування знаходять діалкілдитіофосфати, що одержуються в результаті реакції P_2S_5 з відповідними вищими спиртами (наприклад, гексилем, 2-етилгексилем, октанолами) з наступною реакцією з оксидом цинку:



13. Діалкілдитіофосфати (ДАДТФ) металів виготовлять у вигляді розчину в мінеральній оливі. Їх розчинність у вуглеводневих оливах зростає із збільшенням числа атомів карбону в алкільних (R) ланцюгах. ДАДТФ металів не тільки запобігають окисненню оливи, але являються інгібіторами корозії та протизадирними присадками. Ефективність ДАДТФ цинку чи барію (з октил- або цетил- і, відповідно, пропіл-, бутил-, або октил-роднями в різних комбінаціях) знижується із зростанням молекулярної маси спиртових замісників. Найкращі результати дають сполуки з ізопропіл- та ізопентил-роднями. Для нейтралізації кислотності необхідна наступна нейтралізуюча обробка, наприклад, гідроксидом барію. ДАДТФ металів одночасно виконують функції детергентів, протизадирних та протикорозійних присадок, тобто є поліфункціональними присадками.

14. Серед багаточисельних фенольних інгібіторів разом з нафтолами певне місце займають просторово ускладнені одноатомні, а також дво- та триатомні феноли. Ефект замісників у структурі фенолів показує на роль електронів та просторової ускладненості на атомі фенольного кисню: донори електронів в *орто*- та *пара*-положеннях підвищують ефективність, тоді як акцептори електронів знижують ефективність.

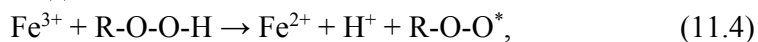
Фенолопохідні часто використовують у поєднанні з іншими антиоксидантами (наприклад, амінами, дисульфідами, полісульфідами). 2,6-Дитрет-бутил-4-метилфенол особливо ефективний для турбінних, трансформаторних олив та гідравлічних рідин і практично не має собі рівних серед низькотемпературних інгібіторів, але за температури вище 100 °С він проявляє дуже високу леткість.

Такі оливорозчинні аміни як дифеніламін, феніл- α -нафтіламін, *n,n'*-тетраметил-діаміно-дифенілметан давно використовують у турбінних оливах глибокого очищення. Ці нітрогенвмісні інгібітори придатні головним чином за температур нижче 120 °С, але іноді використовуються і за температури вище 150 °С. Їх ефективність залежить, головним чином, від ступеня чистоти олив. Дифеніламіни та *N,N'*-дифеніл-*n*-фенілендіамін особливо придатні за

температур вище 200 °С. Відповідно, їх можна використовувати в оливах для двигунів надзвукових літаків та в оливах для змащування авіаційних вальниць.

11.2. Деактиватори металів

Для запобігання прискореного каталітичного автоокиснення олив під дією йонів металів (особливо Cu, Fe, Mn, Co) вони повинні бути зв'язані у формі металокомплексів. Як результат потенціальної можливості виникнення реакцій відновлення та окиснення, вміст мікродомішок металів навіть менше 1 мг/кг може привести до значного прискорення ланцюгової реакції автоокиснення, наприклад:



Такі сполуки як N-саліциліден-етиламін, N,N'-дисаліциліден-етилендіамін, триетилен-діамін, етилен-діамін-тетраоцтова кислота, фосфорна, цитринова та глюконова кислоти ефективні навіть за малих концентрацій (5-30 мг/кг) у якості речовин, що спричинюють утворенню хелатних сполук з йонами металів, запобігаючи їх участі в реакціях окиснення, а також осадження нерозчинних сполук металів. Особливо ефективні деактиватори металів у поєднанні з іншими антиоксидантами, проявляючи сильний синергетичний ефект.

11.3. В'язкісні присадки

В'язкісними називають присадки, які покращують в'язкісно-температурні характеристики олив, тобто присадки, що зменшують залежність в'язкості від температури. Оливи, які містять ці присадки, поєднують у собі високі пускові та антифрикційні властивості, які характерні для малов'язких олив за низьких температур, та добрі змащувальні (антифрикційні) властивості високов'язких олив за високих температур.

Найважливішими первинними критеріями якості олив є антифрикційні їх властивості та в'язкісно-температурні залежності у формі графічних прямих функції $\lg \nu = f(\lg T)$, які характеризуються рівнем стрімкості прямих до вісі T . Чим менш стрімкою є відповідна пряма, тим кращою є функціональна характеристика олив. Олива, що має пологу в'язкісно-температурну пряму має ту перевагу, що забезпечує ефективну роботу вузлів тертя за практично оптимальної (сприятливої) в'язкості, завдяки чому знижуються втрати на власне тертя оливи за низьких температур. Крім того, досягається більш легкий низькотемпературний запуск двигуна і забезпечується достатнє змащування рухомих деталей за високих температур.

Сучасні в'язкісні присадки мають будову лінійних полімерних молекул. Ефект їх дії ґрунтується на диференційованому збільшенні в'язкості за різних температур. Загущувальний ефект відповідної присадки збільшується із зниженням в'язкості та індексу в'язкості базової оливи (рис. 11.2 та 11.3). Ефект в'язкості також залежить від хімічного складу базової оливи. Оскільки в'язкість базових олив збільшується вже за помірно низьких температур, то для виробництва оливи, загущеної полімерами, слід використовувати відносно малов'язку базову оливу.

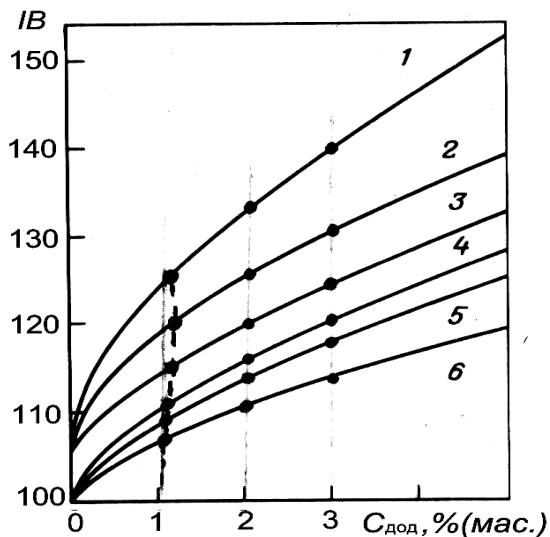


Рис. 11.2. Залежність ефективності в'язкісних присадок ($C_{\text{дод}}$, % мас.) від індексу в'язкості (IB) базової оливи для олив однакового походження: 1 – легка нейтральна олива; 2-6 – оливи марок SAE 10, SAE 20, SAE 30, SAE 40, SAE 50 відповідно; $C_{\text{дод}}$ – концентрація в'язкісної присадки.

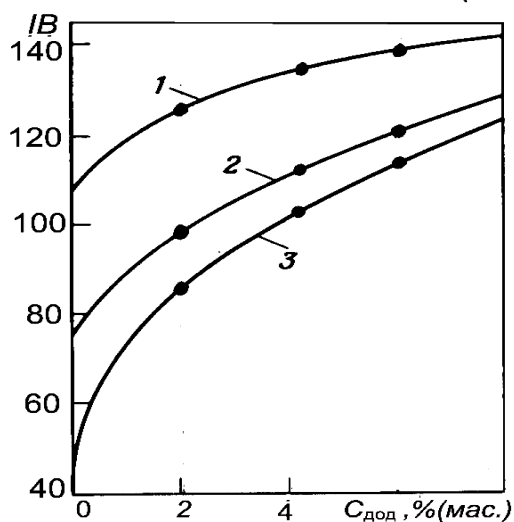


Рис. 11.3. Залежність ефективності в'язкісних присадок ($C_{\text{дод}}$, % мас.) від індексу в'язкості (IB) базових олив SAE 10: 1 – IB 108; 2 – IB 75; 3 – IB 48; $C_{\text{дод}}$ – концентрація в'язкісної присадки.

За критерій інтенсивності функціональної залежності $\nu = f(T)$ прийнята безрозмірна величина «індекс в'язкості» (IB), яку визначають розрахунком за значеннями кінетичної в'язкості за умов 40°C і 100°C відповідно до стандарту ISO 2909 або за спеціальними номограмами чи таблицями.

Підвищення в'язкості олив за рахунок полімерних присадок може бути виражено питомою в'язкістю η_{num} :

$$\eta_{num} = (\eta - \eta_0) / \eta_0, \quad (11.6)$$

де η – в'язкість концентрату;

η_0 – в'язкість базової оливи.

Відповідно до сучасного рівня знань про мастильні матеріали ідеальна загущуюча присадка представляє собою сполуку з лінійними полімерними молекулами, яка, за самої низької обраної температури, близька до випадіння в осад (погана сольватація, великі клубки молекул, відсутність гідродинамічної взаємодії, так званий Θ -стан). З іншого боку, за самої високої обраної температури присадка, у якій молекули перебувають у витягнутому стані внаслідок кращої розчинності та сольватації і, відповідно, меншої згортаємості у клубки. Тобто характеристична в'язкість даної базової оливи проявляє максимальне збільшення із зростанням температури у заданому діапазоні.

Середні молекулярні маси полімерів, які використовують у якості присадок, знаходяться у межах $(1-10) \cdot 10^4$, зазвичай $(1-2) \cdot 10^4$. Розчинність в оливі знижується з підвищенням молекулярної маси, тобто загущуючий ефект зростає. Розчини в'язкісних присадків у оливах представляють собою нен'ютоновські рідини, в'язкісно-температурні характеристики яких на графіку залежності в'язкості від температури (за ASTM D 341-74 та DIN 51 563) відображаються кривими лініями, на противагу н'ютонівським рідинам. За низьких температур в'язкість оливи, яка містить в'язкісну присадку, нижча базової оливи (рис. 11.4). Оскільки на кривих в'язкісно-температурної залежності олив, загущених в'язкісними присадками, спостерігається певне викривлення за температур нижче 0°C , низькотемпературні в'язкості таких олив необхідно визначати експериментально. Оскільки в'язкісні присадки збільшують також і низькотемпературну в'язкість, необхідно використовувати порівняно малов'язкі оливи для одержання композицій із заданими в'язкісними характеристиками за SAE за допомогою в'язкісних присадок.

Динамічна в'язкість олив як нен'ютоновських рідин змінюється залежно від зміни швидкості зсуву шарів змащувальної плівки, що приводить до незворотної деструкції полімерних молекул на дрібні фрагменти. Внаслідок зниження середньої молекулярної маси та звуження молекулярно-масового розподілу знижуються в'язкість та індекс в'язкості оливи. Залежності між молекулярною масою, ефектом покращення індексу в'язкості та стійкістю до механічної деструкції наведені на рис. 11.5. Параметр η_{num}/c може використовуватися в якості критерію для оцінки молекулярної маси.

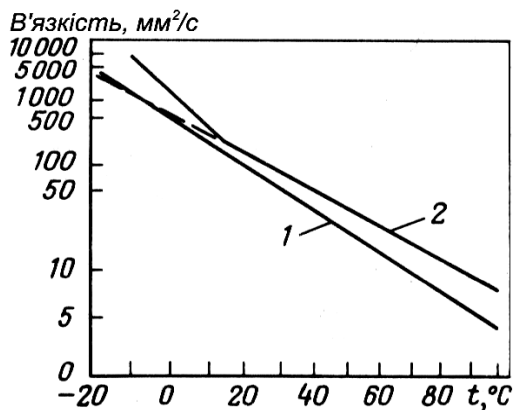


Рис. 11.4. Залежність кінематичної в'язкості (ν , $\text{мм}^2/\text{с}$) мінеральних олив з в'язкісними присадками та без них від температури (t , $^{\circ}\text{C}$):
1 – базова олива (IB 116); 2 – базова олива з в'язкісною присадкою (IB 153).

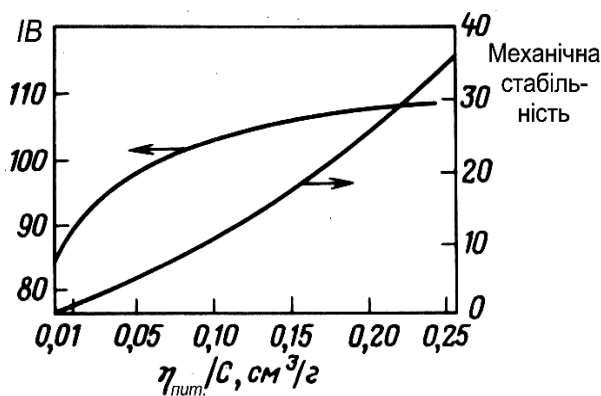


Рис. 11.5. Загущуючий ефект та механічна стабільність поліметакрилатів.

Стійкість до механічної деструкції залежить не лише від розміру молекул, але і від їх структури. Розгалужені замісники надають продукту більш високу чутливість до механічної деструкції. Високі швидкості зсуву, що характерні для сучасних двигунів та великі механічні навантаження у трансмісіях висувають жорсткі вимоги щодо стійкості до механічної деструкції. Деструкція лінійних полімерних присадок стає помітною вже за швидкостей зсуву порядку 10^6 с^{-1} .

Полімери, зокрема поліізобутилені, сополімери ізопрена із стиролом тощо, які застосовують у якості в'язкісних присадок, мають молекулярну масу у межах 10000-25000, високу здатність до загущування олив, а також високу окиснювальну та термічну стабільність. Сополімери різних алкілметакрилатів знижують температуру застигання змащувальних композицій. Сополімери з полярними мономерами, які містять гетероатоми (наприклад, гідроксіалкілметакрилати, вініл-піридини, вініл-пірролідони) виявляють також диспергувальні та мийні властивості і тому придатні до застосування в якості поліфункціональних присадок. Якісними в'язкісними присадками зарекомендували себе поліолефіни, поліалкіл-стироли.

Полімери дієнів. Високоякісні в'язкісні присадки можна отримати гомо- або сополімеризацією 1,3-дієнів (бутадієни, ізопрен) або їх сополімеризацією із стиролом.

11.4. Депресорні присадки

Низькотемпературна текучість «парафіністих» мінеральних олив може бути покращена глибокою депарафінізацією. Проте, оливи зазвичай депарафінізують лише частково до температури застигання порядку (-15)°C. Подальше зниження температури застигання досягається введенням депресорних присадок, які ефективні за концентрацій в межах від 0,05 % до 1 %.

Депресорні присадки – речовини, які покращують низькотемпературні властивості олив, впливаючи тільки на частинки твердих вуглеводнів, що кристалізуються, і не впливають на характер зміни в'язкості оливи з температурою. Ці присадки не впливають на температуру виділення парафіну (температуру помутніння). Депресорні присадки більш ефективні в оливах парафінової основи, ніж в оливах з нафтовою основою. Для досягнення оптимальної ефективності депресорних присадок, вони повинні містити певні структурні групи, а саме, достатньо довгі алкільні або метиленові групи, які не перешкоджали би росту кристалів парафіну, та покращували би текучість олив. Ефективність депресорних присадок у складі мастильних композицій і в перебігу тривалої їх експлуатації у вузлах тертя тісно пов'язана з високими термічною, окислювальною і хімічною стабільністю та опором плівок зсуву таких композицій.

Якісними депресорними присадками зарекомендували біциклічні ароматичні сполуки з декількома довгими алкільними ланцюгами (парафлюо фірми «Esso»), які мають одночасно і загущуючі функції.

Крім того, ефективно знижують температуру застигання олив сополімери алкіл-метакрилатів молекулярної маси у межах 5000-500000 за умов їх використання в концентраціях від 0,1 % до 0,5 %, що дозволяє використовувати їх у якості присадок, які покращують текучість як малов'язких, так і високов'язких олив. Деякі з них виявляють ще і загущуючу дію і на даний час є найкращими.

Запропоновані також довголанцюгові алкілфеноли, діалкіл-арілові етери фталевої кислоти («сантопор»), сополімери вінілацетату та етилену або 1,2-епоксіалканів, наприклад 1,2-епоксітетрадекана. Придатні також вуглеводневі полімери, які одержують каталітичною сополімеризацією α -олефінів з 6–24 атомами карбону (наприклад, гексан та октадекан), з етиленом і бутадієном (1,2-полімеризація).

11.5. Мийно-диспергуючі присадки

1. Головне призначення мийних та диспергуючих присадок є запобігання відкладенню продуктів окиснення та їх ущільнення на металічних поверхнях вузлів тертя, зменшення кількості осаду, а також нагарів на деталях шляхом утримування у суспендованому (завислому) стані нерозчинних в оливі продуктів згоряння. Вони також запобігають агломерації асфальтенів у тверді частинки розмірів 0,6-1,5 мкм та зростанню в'язкості оливо, знижують корозійний знос внаслідок нейтралізації кислих продуктів згоряння. Частка мийно-диспергуючих (МД) присадок становить біля 50 % загальної потреби присадок до мастильних матеріалів.

Негативними наслідками відсутності у мастильних композиціях присадок цього типу або низької ефективності вже використаних, зокрема у вузлах тертя двигунів є: 1) нагоряння і лакові відкладення на поверхнях деталей викликають прогоряння поршневих кілець, прорив газів згоряння палива у картер; 2) задири поверхонь циліндро-поршневої групи за високих навантажень; 3) швидке забивання оливних фільтрів і змащувальних каналів шламовими забрудненнями оливо, що може призвести до оливного «голодування» і катастрофічного зносу деталей двигуна.

2. Диспергувальні присадки представляють собою беззольні органічні сполуки, що запобігають флокуляції та коагуляції колоїдних частинок. Оскільки одна лише диспергувальна дія не запобігає утворенню відкладень у двигуні, оливам надають здатність розчинювати лакові та смолисті відкладення. Розчиняючу здатність оливам надають мийні присадки (детергенти), що представляють собою малорозчинні тонкодисперсні металічні солі органічних кислот. Чіткої різниці між диспергуючими та мийними присадками не існує.

У молекулярних структурах МД-присадок розрізняють дві функціонально протилежні частини, а саме: гідрофільну (або олеофобну) та гідрофобну (або олеофільну), які обумовлюють механізм дії цих присадок в оливах. У присутності забруднюючих частинок (шлама, нагорянь тощо) олеофобна частина присадки тяжіє до частинок забруднень і адсорбує їх, тоді як олеофільний «хвіст» присадки зорієнтовується у бік оливи, гомогенізуючи систему «забруднення – олива». Диспергувальна дія присадок за відношенням до частинок забруднень основана, очевидно, на електростатичному відштовхуванні частинок, попереджаючи їх з'єднання в результаті зниження міжмолекулярних дисперсійних сил. У свою чергу детергенти знижують міжповерхневий натяг між частинками і, таким чином, попереджують утворення шламу і нагорянь на поверхнях.

5. Мийна дія детергентних присадок ґрунтується на орієнтованій адсорбції на металічній поверхні з утворенням солей металів. Оскільки хімічна взаємодія з металевими поверхнями пов'язана з їх зносом, то необхідний компроміс між мийною дією та зносом при розробці детергентно-диспергуючих присадок.

Ще однією функцією мийних присадок є нейтралізація кислот та кислих сполук, зокрема: оксидів нітрогену, ди- і триоксидів сульфуру тощо, які утворюються у двигуні під час згорання палива та окиснення олив. Тому практично всі мийні присадки мають лужне середовище, причому «резерв лужності» може бути досить значним, за рахунок вмісту високолужних солей. Таким чином, МД-присадки виконують потрійну функцію: диспергувального, мийного та нейтралізуючого агенту, концентрація якого в оливі постійно знижується в процесі експлуатації двигуна.

Підвищення потужностей сучасних двигунів і відповідно жорсткості їх експлуатації призвело до появи особливих видів корозії металевих деталей та низькотемпературних відкладень на їх поверхнях. Такі експлуатаційні умови, зокрема умови руху в режимі «стоп-енд-гоу» спонукають підвищувати також і вимоги до ефективності МД-присадок. З метою вирішення цих проблем був розроблений особливий їх вид – беззольні присадки, які виявляють особливі диспергувальні властивості. Це дозволило знизити введення йонів металів, які промотують процеси окиснення, і, отже, зменшують кількість відкладень. У більшості сучасних мастильних композицій використовують комбінації детергентів обох типів, які підбирають з метою досягнення оптимальних їх функціональних характеристик.

4. Лужне число (DIN pr EN 5) є критерієм оцінки нейтралізуючої здатності присадок. Кислотність оливи, що створюється в процесі роботи двигуна, визначають за кислотним числом (ASTM D 664). Кінцеві випробування та оцінки ефективності присадок можливі тільки на базі моторних методів випробувань на дизельних та карбюраторних двигунах.

5. Всі мийні присадки повинні містити: а) полярні (гідрофільні) групи (наприклад, сульфоно-, гідроксидні, меркапто-, карбокси- або карбамідні групи); б) олеофільні, аліфатичні, цикло-аліфатичні або алкіл-ароматичні вуглеводневі радикали, що забезпечують розчинність в оливі; в) один або декілька йонів металів або аміногрупи.

Ще до недавня такі поширені МД-присадки, як нафтенати і стеарати Са (і деяких інших металів), зокрема дихлорстеарат, фенілстеарат Са були замінені більш ефективним, оскільки вони промотували окиснення.

6. Солі довголанцюгових алкіларіл-сульфокислот (сульфонати) широко використовуються в якості мийних присадок. Використання знайшли також

синтетичні продукти загальної структури $(R)(R')C_6H_3SO_3Me$ поряд з природними сульфокислотами. Створені присадки із ще вищою нейтралізуючою здатністю – так звані зверх- і суперлужні сульфонати, які, окрім того, виявляють ще й диспергувальні властивості.

7. Феноляти виявляють як нейтралізуючу здатність, так і високі диспергувальні властивості. У товарних мийних присадках сульфонати і/та фенолятні солі комбінують за типом катіонів металів для досягнення оптимальних мийних та нейтралізуючих властивостей. **Алкілсаліцилати кальцію** поряд з добрими мийними властивостями (запас лужності та диспергувальна функція) характеризуються ще й антиокиснювальними та антикорозійними властивостями.

8. Поряд з головним використанням фосфатів і тіофосфатів в якості інгібіторів окиснення їх використовують у різних варіантах та комбінаціях також у якості мийних присадок. У високонавантажених двигунах термічна стабільність фосфатів та тіофосфатів буває недостатньою, тому їх використовують у поєднанні з термічностабільними сульфонатами. Металічні солі алкілфосфонової кислоти $R-PO(OH)_2$ також відносяться до групи фосфорвмісних мийних присадок.

9. Поряд з використанням у якості протизадирних присадків та інгібіторів окиснення солі карбамінової та тіокарбамінової кислот, знаходять застосування і у якості мийних присадок (особливо солі лужноземельних металів, Cd, Zn та Pb). До застосування в якості мийних присадок придатні також композиції карбаматів металів з діалкілсульфідами.

10. Сополімеризацією алілових ефірів метакрилової кислоти з діетиламіно-етилметакрилатом (9 : 1), N-вінілпіридином, N-вінілпірроліденом одержують беззольні диспергуючі присадки, які одночасно покращують індекс в'язкості оливи. Мийні присадки цих типів виявляють добрі диспергуючі властивості при використанні у помірновантажених карбюраторних двигунах. Проте у високонавантажених дизельних двигунах вони виявляють здатність до утворення лакових відкладень. До беззольних присадок, які мають диспергуючу здатність та одночасно покращують індекс в'язкості, відносять сополімери вінілацетату та ефірів фумарової кислоти. Фізико-хімічні характеристики деяких товарних мийних присадків наведені у табл. 11.1.

11.6. Протизадирні присадки

1. Мастильні матеріали повинні мати високу несучу здатність, щоб витримувати великі навантаження у вузлах тертя. Для надання цих властивостей трансмісійним оливам, особливо оливам для гіпоїдних передач,

моторним оливам, гідравлічним та мастильно-охолоджувальним технологічним рідином до них додають протизадирні присадки.

За умов високого питомого навантаження гідродинамічний режим мащення на мікрошорстких ділянках поверхонь фрикційної взаємодії замінюється режимом змішаного тертя, що викликає «спалахи» високих температур на цих ділянках. За таких умов нагріті мікрровиступи шорстких металічних поверхонь за навантажених контактів зварюються. Взаємне переміщення поверхонь у перебігу тертя викликає розрив «зварених містків», при цьому утворюються частинки металу – продукти зносу. При різкому зростанні температури (типу «спалахів») протизадирні присадки утворюють на мікроділянках поверхонь фрикційної взаємодії поверхонь пар тертя специфічні сполуки з металами.

Таблиця 11.1. Фізико-хімічні характеристики деяких товарних мийних присадок

| Торгова марка | Тип | Фірма-виробник | Густина за 15 С, г/см ³ | Лужне число, мг КОН/г | Вміст, % (мас.) | | | |
|--------------------------|---------------------------|------------------------------|------------------------------------|-----------------------|-----------------|-----|-----|-----|
| | | | | | Ca | Mg | N | S |
| Лубрізол 65 | Сульфонат Ca | Lubrizol | 0,97 | 3 | 1,8 | - | - | 2,7 |
| Паранокс 24 | Сульфонат Ca | Paramins | 0,975 | 26 | 3,0 | - | - | 3,0 |
| Лубрізол 74 або С-300Е | Високолужний сульфонат Ca | Lubrizol або Witco Chem. Co. | 1,145 | 300 | 12,0 | - | - | 1,6 |
| М-300 Е | Високолужний сульфонат Mg | Те ж | 1,1 | 300 | - | 7,5 | - | 2,5 |
| Олоа 219 або Паранокс 52 | Високолужний фенолят Ca | Orogil Paramins | 1,1 | 250 | 9,0 | - | - | 2,9 |
| АС-60С | Високолужний саліцилат Ca | Shell Chem | 1,0 | 170 | 6,0 | - | - | - |
| Олоа 340 G | Беззольний детергент | Orogil | 0,94 | 70 | - | - | 5,8 | 0,1 |
| Паранокс 51 | Фенолят Ca | Paramins | 1,01 | 130 | 5,0 | - | - | 2,5 |

Такі сполуки за звичайних температур є твердими речовинами, але за умов «спалаху» температур вони стають мастильними рідинами (точніше мастилами квазістану «тверде-рідина»), які забезпечують ковзання контактуючих металічних поверхонь. Саме такі квазізмащувальні плівки запобігають зварюванню і, відповідно, неконтрольованому зносу. Тобто має місце своєрідне вирівнювання мікровиступів шорсткості металічних поверхонь шляхом «хімічного шліфування», для реалізації якого можуть бути використані хімічні та абразивні ефекти. Аналогічний ефект досягається за умови використання твердих мастильних покриттів. Атоми фосфору, сульфуру та хлору протизадирних присадок – головні агенти, які, залежно від своєї реакційної здатності, вступають у хімічні реакції з металами за жорстких умов тертя. Полярні речовини, дія яких ґрунтується тільки на адсорбції, значно менш ефективні, але полярність молекул та адсорбція є важливі як попередня стадія взаємодії присадки з металом. Інгібітори корозії можуть негативно впливати на ефективність протизадирних присадок.

2. Дія сульфуру та сульфурвмісних сполук ґрунтується на утворенні сульфідної плівки на поверхні металу, починаючи з температури 200 °С. Ця плівка містить карбіди та оксиди феруму та сульфати феруму. Вона запобігає прямому контакту між металами поверхонь, що труться. Сульфідна плівка зношується поступово і зварювання не відбувається. Вільні атоми сульфуру забезпечують добрі протизадирні властивості, але викликають корозію металів. Сульфур розчиняється у мінеральних оливах до 1,5 % та набагато краще, ніж органічні сполуки сульфуру, збільшує несучу здатність оливи. Обов'язковою особливістю сульфурвмісних сполук, які ефективні в якості протизадирних присадок, є слабка міцність зв'язку сульфуру в сполуці, тобто легкість його відщеплення. Дисульфіди, наприклад дибензилдисульфід, бутилфенолдисульфід, дифенілдисульфід або тетраетил-добензил-дисульфід лише помірно покращують протизадирні властивості олив. Тому їх використовують переважно у поєднанні з іншими хлор- або фосфорвмісними протизадирними присадками.

Досить ефективними присадками є сполуки з полісульфідними містками та з реакційноздатними сульфідними групами, зокрема продукти сульфидування поліізобутилена, поліпропілена, полістирола, а також жирних кислот та таких олій як ріпакова, соєва-гм, які крім того, покращують змащувальні властивості та несучу здатність відповідних мастильних композицій.

3. Механізм протизадирної дії хлорвмісних сполук ґрунтується на утворенні плівки метал-хлориду на локальних мікроділянках шорстких поверхонь тертя за умов високих питомих навантажень, особливо за умови наявності вологи. Ефективність дії сполук хлору залежить від реакційної

активності атому хлору, температури та концентрації. Хлорид водню, який утворюється у присутності великої кількості вологи, може викликати значну корозію металевих поверхонь. Оскільки небезпека корозії збільшується в міру підвищення протизадирних властивостей оливи у поєднанні з підвищенням реактивності атомів хлору, під час розробки хлорвмісних присадок знаходять компроміс між протизадірною ефективністю та корозійною агресивністю.

Хлоровані парафіни, наприклад трихлорцетан, представляє собою важливу групу протизадирних присадок; вони значно підвищують навантаження заїдання під час випробування на спеціалізованому стенді FZG залежно від концентрації присадків (рисунки 11.6 і 11.7). Довжина ланцюга практично ніякого впливу на протизадірну ефективність не має. Результати досліджень на чотирикульковій машині тертя свідчать, що несуча здатність оливи зростає з підвищенням ступеня хлорування парафінів (рис. 11.7). Хлоровані ароматичні вуглеводні поступаються хлорованим аліфатичним вуглеводням за протизадірними властивостями. У якості протизадирних присадок також запатентовані полівінілхлорид (з молекулярною масою 300-500), хлоровані жирні кислоти та етери, хлоровані терпени та аміни.

4. Механізм протизадірної дії фосфорорганічних сполук ґрунтується на утворенні фосфідів металів на поверхнях, що труться, за високих температур. Плівка фосфиду металу, що утворюється, має високий опір до зсуву. Але фосфіди металів можуть утворювати з металом контактних поверхонь евтектичні суміші, які топляться за низьких температур та вирівнюють поверхню під дією високих тисків у вузлах тертя за рахунок, так званої, «полірувальної» дії фосфорорганічних протизадирних присадок. У якості протизадирних присадок рекомендовані: діалкілфосфати, бутілфосфат, етери дифосфорної кислоти та триалкілфосфіни; деякі з них характеризуються високою термічною стабільністю.

Практика використання присадок цього типу довела, що алкілфосфати перевершують за своєю ефективністю арілфосфати, зокрема трикрезілфосфат, який до того ж є високотоксичним. Саме тому рекомендованими є діалкілфосфати, трибутилфосфат, бутілфосфонат, естери дифосфатної кислоти і триалкілфосфіни, які, крім того, характеризуються високою гідролітичною і термічною стабільністю.

5. Нітрогенвмісні органічні сполуки – нітроароматичні вуглеводні, амінофенол, похідні нафтоєнових кислот та ефіри карбамінової кислоти (наприклад, олеїлкарбамат) запропоновані до застосування в якості протизадирних присадок. Добре зарекомендував себе бензотриазол, а також його N-ацилпохідні та суміші бензотриазолу з ангїдрідами алкіл-янтарної або алкіл-малеїнової кислот.

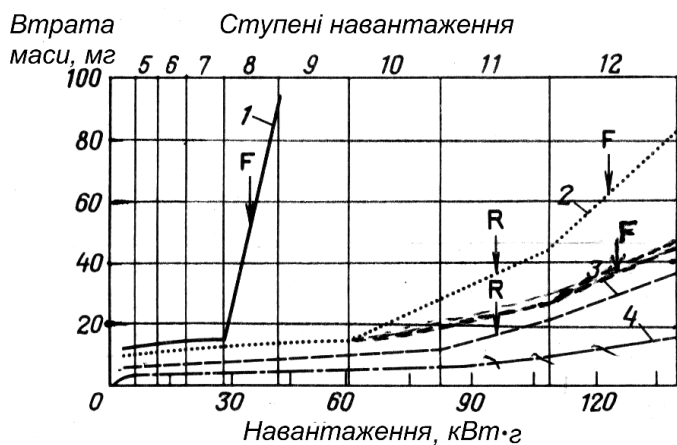


Рис.11.6. Ефективність протизадірної дії хлорованого парафіну (40 % хлору) під час випробування на стенді FZG A8.390: 1 – базова олива; 2-4 – базова олива та 2,5; 0,5 та 7,5 % (мас.) хлорованого парафіну відповідно; R – сліди схоплювання; F – задир.

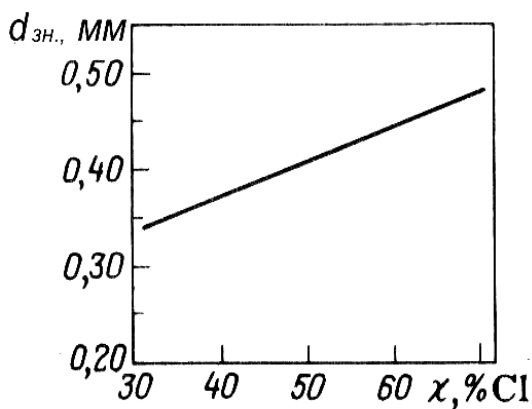


Рис.11.7. Залежність діаметра плями зносу $d_{зн.}$ від ступеня хлорування n -парафінів на чотирикульковій машині тертя за вмістом 2 % (мас.) хлору в оливі.

6. Сполуки, які містять одночасно атоми Cl та S в органічних молекулах є досить ефективними протизадірними присадками, причому сульфур знижує корозійну агресивність хлору. Покращуються і протизадірні властивості у порівнянні із властивостями індивідуальних сполук сульфуру та хлору. До цього класу сполук відносяться хлоровані алкіл-сульфіди, сульфидовані хлорнафталіни, хлоровані алкілтіокарбонати, біс-(n -хлорбензил)дисульфід, тетрахлор-дифенілсульфід.

7. Сполуки, які містять атоми P та S, як правило в органічних молекулах знаходять широке застосування в якості протизношувальних присадок. Важливе значення мають кислі та нейтральні алкіл- та арілітіофосфати. Діалкіл-дітіофосфати знайшли широке застосування, а саме діалкіл-дітіофосфати цинку навіть за малих його концентрацій. Ці присадки мають протизадірну, антикорозійну та антиокислювальну дію і тому особливо широко використовуються у моторних оливах. Продукти термічного розкладу діалкіл-дітіофосфатів цинку з фосфорнокислотними, гідроксидними та

меркаптогрупами мають самі високі протизадирні характеристики. Поряд з цинковими солями використовують солі барію, сурми, молібдену та свинцю. Високі протизадирні властивості мають також оброблені P_2S_5 феноли та етери жирних кислот.

8. Серед сполук, які містять атоми Cl та P, в якості протизадирних присадок знайшли застосування хлорований триолеїлфосфат, продукти конденсації хлорованих природних жирів з солями лужних металів, діестерів дитіофосфатної кислоти та продукти реакції гліколей з PCl_3 . Для досягнення оптимальних протизадирних властивостей та зведення до мінімуму недоліків (здатність до корозії) в якості протизадирних присадків переважно використовують комбінації сполук різних класів. У наш час перевагу надають сполукам, які містять S-P-N, S-P-B, S-P-N-B.

11.7. Модифікатори тертя

Експлуатація двигунів за умов дії високонавантажувального чинника «стоп-енд-гоу» спонукає до зміни одного з конкретних режимів змащування на змішаний. За таких умов для запобігання вібрації та шуму (внаслідок ковзання зі стрибками коефіцієнта тертя) та зниження сил тертя до олив додають слабкі протизадирні присадки, які одержали назву «модифікатори тертя». Вони утворюють тонкі плівки на поверхнях тертя в результаті фізичної адсорбції та представляють собою полярні оліворозчинні речовини – жирні спирти, аміді або солі, антифрикційна ефективність яких зростає з підвищенням молекулярної маси у такій послідовності: спирти < естери < ненасичені кислоти < насичені кислоти.

Оскільки низькомолекулярні жирні кислоти можуть викликати кородуючу дію внаслідок їх порівняно високої кислотності, то головним чином використовують кислоти $C_{12} - C_{18}$ та жирні спирти або синтетичні (метилові, бутилові) або природні естери жирних кислот (гліцериди), наприклад ріпакову оливу та олеомаргарин. Аміді та аміді жирних кислот відіграють важливу роль в якості присадок до мастильно-охолоджуючих технологічних рідин під час обробки металів, особливо у вигляді емульсій.

11.8. Антипінні присадки

Сильне спінювання погіршує мастильні властивості олив та прискорює окиснення внаслідок інтенсивного перемішування оливи з повітрям. Присутність мийних, протизадирних присадок та інгібіторів корозії в оливі значно підвищує її здатність до піноутворення. Головна функція протипінних присадок полягає у полегшенні виділення пухирців повітря з оливої фази.

Рідкі силоскани (а саме, полідиметилсилоскани) є найбільш ефективними протипінними агентами за концентрацій у межах від 0,0001 % до 0,001 %. Максимальна антипінна дія досягається, якщо силоскани нерозчинні в оливі. Вони повинні бути тонко дисперговані в оливі. Поліетиленгліколеві етери та сульфіді також запобігають піноутворенню. Використовують і інші сполуки, наприклад, фосфати, тіофосфати, сполуки фтору, нітро- та аміноспирти тощо.

Здатність до піноутворення оцінюють за методом ASTM D 892 та DIN 51 566 за об'ємом та стабільністю піни. Але збіг та відтворюваність результатів за цими методами незадовільна, тому стандарт DIN повністю переглядається. Здатність до деаерації, що є критерієм оцінки здатності до утворювання емульсій з повітрям, визначають за методом DIN 51 381.

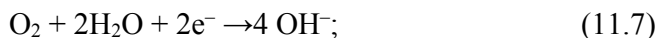
11.9. Деемульгатори

Мастильні матеріали можуть утворювати відносно стабільні емульсії типу «вода в оливі», які утруднюють нормальну роботу системи мащення і у більшості випадків можуть бути зруйновані шляхом зміни міжфазного натягу. Майже всі поверхнево-активні сполуки (містять полярні групи, наприклад, -ОН, -NH₂, -CH=CH-, -SO₃Na тощо, а отже мають високі значення дипольних моментів ($\mu > 0$) і придатні до використання в якості деемульгаторів, але додавати їх до оливи можна лише у дуже низьких концентраціях. Широке застосування отримали такі аніоно-активні сполуки, як динонілнафталінсульфонати у вигляді солей лужних або лужно-земельних металів.

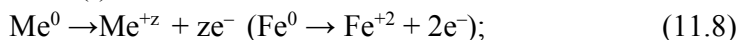
11.10. Інгібітори корозії

Поверхні металів і стопів вузлів тертя зазнає корозії (в першу чергу електрохімічної) під впливом кисню повітря, вологи (O₂ + 2H₂O) та інших агресивних речовин і сполук, наприклад, за такою схемою:

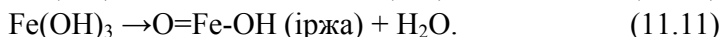
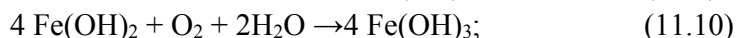
– на катодних мікроділянках (+):



– на анодних ділянках (-):



сумарно:



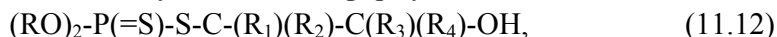
Тому, головна мета у боротьбі з корозією ґрунтується на запобіганні доступу цих речовин до поверхні контактуючих металів під час тертя та зношування.

Оскільки корозія є наслідком, головним чином, електролітичних явищ, запобігти їй можна шляхом формування неметалічного захисного шару, який запобігає контакту води та кисню з металом. Ефективні інгібітори повинні мати сильну адгезію до металу та утворювати плівку, яка є непроникною для води та кисню. *Фізичні інгібітори* представляють собою молекули з довгими алкільними ланцюгами та полярними групами, що адсорбуються на поверхні металу з утворенням щільного гідрофобного шару. *Хімічні інгібітори* реагують з металом та утворюють захисні шари, які змінюють електрохімічний потенціал. До них, наприклад, відносяться жирні кислоти, які ефективні тільки у присутності води або інших полярних сполук.

Випробування антикорозійної ефективності присадок за умов, наближених до реальних, пов'язано із значними витратами часу. Тому зазвичай проводять короткотермінові випробування за більш жорстких умов. До жорстких методів випробування антикорозійної ефективності відносять методи випробування: у сольовому тумані за DIN 50 017 та з HBr за DIN 51 585. Розроблені спеціальні методи випробувань для мастильно-охолоджуючих технологічних рідин та протизадирних трансмісійних олив.

В якості інгібіторів корозії загального призначення використовують лужні нітрогенвмісні сполуки – третинні аміни або їх солі бензойної, саліцилової та нафтенної кислот, естери та нафтенні або дикарбонові кислоти з триетаноламіном, фталілалкіламіди лужноземельних металів, амінокарбонові кислоти тощо. Амідні насичених та ненасичених жирних кислот з алканамолами, алкіл-амінами, саркозіном або імідазолінами мають високі водовідштовхувальні властивості. Їх додають до олив у концентраціях до 0,1 %.

Діарілфосфати, естери тіофосфатної кислоти, нейтральні солі первинних *n*-алкіламінів (C₈ – C₁₈) або циклоалкіламіни з діалкілфосфатами, розгалужені спиртові радикали яких містять 5-12 атомів карбону, ефективні в якості антикорозійних агентів, як і сполуки загальної формули:



де R₁ до R₄ – H, алкіл, арил.

11.11. Емульгатори та емульгувальні присадки

Емульгатори та речовини, які сприяють емульгуванню, мають особливе значення для водних емульсій, які використовуються для загартовувального охолодження, захисту від корозії та обробки металів. Емульгатори повинні мати оптимальні, а іноді діаметрально протилежні властивості, вони повинні легко утворювати стабільні емульсії та не бути агресивними до ущільнюючих матеріалів та металів (антикорозійна дія). Вони повинні також мати гарні

мастильні та експлуатаційні властивості, легко відмиватися та піддаватися руйнуванню та очищенню.

Емульгатори для мастильних матеріалів представляють собою лужні солі довголанцюгових, зазвичай ненасичених карбонових кислот, наприклад суміші олеїнової кислоти, жирних кислот талової оливи, нафтиєних кислот і синтетичних карбонових кислот та сульфонамідів. Всі катіонактивні емульгатори, що використовуються у промислових масштабах, представляють собою довголанцюгові солі амоніяку, наприклад, хлорид диметил-додецилбензил-амоніяку, солі імідазоліна або солі алкіламоніяку.

Майже всі технічно важливі емульгатори є нейоногенного типу, які містять поліетилен-оксидні родні, які надають продуктам розчинність у воді та поверхнево-активні властивості. Прикладами таких сполук можуть слугувати алкіл-, алкіларіл-, ацил-, алкіламіно- та ациламіно-полігліколи, а також довголанцюгові ацильовані моно- та діетанол-аміни.

11.12. Присадки спеціального призначення

1. Засоби захисту від бактерій, дріжджів та грибків. Емульсії типу «олива-вода» або водні емульсії, які використовуються під час обробки металів або у гідравлічних системах, є чудовим поживним середовищем для бактерій, дріжджів та грибків. Їх зростання може призвести до розкладу емульсій та викликати корозію і неприємні запахи. У якості захисних засобів використовують імідазоліни, амідо-ацеталі та гексагідро-тріазини. Але їх застосування повинно регулюватися з метою запобігання пошкодженню плівки та виключення проблеми очищення стічних вод із-за токсичності цих сполук.

2. Адгезійні присадки. Адгезія мастильних матеріалів до металічної контактної поверхні і, відповідно, змащувальна їх ефективність покращуються за умови додавання протизадирних присадок. В якості адгезійних присадок використовують високомолекулярні вуглеводні, які різко збільшують в'язкість. Внаслідок високої молекулярної маси адгезійні присадки дуже чутливі до напруги зсуву та високих температур.

3. Одоранти. Мінеральні або синтетичні базові оливи та присадки можуть мати специфічний запах внаслідок старіння оливи або накопичення продуктів окиснення в оливі. Цей запах можна замаскувати за допомогою одорантів. Особливо гарні результати досягаються при додаванні до оливи 0,01 % комбінацій мінеральних або синтетичних олив із сосною оливою, цитронеловою оливою та іншими одорантами.

Розділ 12

ПЛАСТИЧНІ МАСТИЛА

12.1. Загальна характеристика

1. Ще одним важливим різновидом мастильних матеріалів є пластичні мастила, які за своїми будовою і властивостями є специфічними дисперсійними системами, в структурі яких розрізняють такі основні компоненти: дисперсійне середовище – мінеральні чи синтетичні оливи та дисперсну фазу – загущувачі різного походження (мильні, вуглеводневі чи неорганічні). Частіше всього згущувачами мастил слугують гідратовані мила (вода як стабілізуючий компонент) жирних кислот, зокрема синтетичних (СЖК) або вищих жирних кислот (ВЖК), похідних від олій чи/і жирів. Якщо мила (кальцієві, натрієві, калієві, алюмінієві, літієві, тощо, або їх суміші, які одержані омиленням олій чи жирів, то мастила можуть містити вторинний гліцерин, а також продукти окиснення оливо-жирової сировини як результат термообробки мастила та вільні кислоти і луги. З метою підвищення якості мастил до них додають спеціальні речовини (сполуки) – присадки різного функціонального призначення, а також певні добавки (в тому числі і тверді).

2. До пластичних мастил висувають певні вимоги, зокрема:

- 1) забезпечувати зниження тертя і зносу у вальницях та зубчатих передачах за умови широкого діапазону температур і тривалої експлуатації;
- 2) виявляти належну механічну стабільність під час змащування вальниць та зубчатих передач, попереджаючи попадання до них води та абразивних речовин;
- 3) незмінність рівня пластичності та дисперсності за умови низьких навантажень у вальницях та високих навантажень у зубчастих передачах;
- 4) захищати поверхні від корозії металів;
- 5) виявляти достатні адгезійні властивості до контактних поверхонь металів.

Пластичні мастила використовують для змащування вальниць кочення і ковзання, зубчастих передач, трансмісій, кульових з'єднань, ковзаючих направляючих устаткування, а також в якості ущільнюючих матеріалів за умов температурного інтервалу від мінус 70 до плюс 350 °С.

На відміну від н'ютоновських рідин, в'язкість пластичних мастил залежить від швидкості зсуву, тривалості його та упередженої термічної обробки. Але в'язкісно-температурна залежність для них менш різко виражена у порівнянні з відповідними базовими рідкими оливами.

12.2.Класифікація пластичних мастил

1. Пластичні мастила класифікують за складом, температурою використання та за призначенням. *За критерієм температури використання* мастила ділять на низькотемпературні, нормальні і високотемпературні. *За діапазоном функцій використання* мастила ділять на багатофункціональні, спеціальні та звичайні пластичні.

2. За типом загущувача пластичні мастила поділяють на мильні (сама велика група), вуглеводневі та мастила на неорганічних загущувачах. Мила – металічні похідні ВЖК R-COON (R≡ C₁₅, C₁₇) загальної формули [R-CO-O]_z⁻ Me^{+z}, частіше всього з катйонами Na⁺¹, K⁺¹, Ca⁺², Al⁺³ та їх сумішей.

3. Класифікація пластичних мастил за типом катйона молекул мил є важливою, оскільки вона визначає температуру їх використання, наприклад, температура топлення кальцієвих мастил – біля 100 °С, літєвих – біля 180 °С. мастила, які містять мила двох і більше катіонів називають мастилами на змішаних загущувачах. Багато важливих властивостей пластичних мастил залежить від олівного компоненту (мінерального чи синтетичного).

4. За рівнем навантажень, за яких зберігається працездатність мастил, їх ділять на протизадирні та мастила для вальниць, які експлуатуються в режимі нормальних навантажень. *За рівнем деформованості* (за значеннями пенетрації добре перемішаного мастила) *пластичні мастила поділяють* з урахуванням пластичності, яка визначається за критеріями Національного інституту з пластичних мас США – NLGI на певні сорти від 000 до 6 (від дуже м'яких до дуже твердих (табл. 12.1). Поділення пластичних мастил на такі сорти враховує лише пенетрацію перемішаного мастила за умови 25 °С, ігноруючи інші реологічні параметри.

5. Неорганічними загущувачами є термічно стійкі, з розвинутою поверхнею, високодисперсні неорганічні речовини, зокрема: високодисперсний діоксид кремнію –SiO₂, силікагель, органозаміщені глинисті мінерали – бентонітові (Вп), олеофільний графіт – графітові (С_{гр.}) та інші.

6. До органічних загущувачів відносяться пігментні, полімерні, полікарбамідні та інші термічно та гідролітично стійкі, з розвинутою поверхнею, високодисперсні речовини. *До вуглеводневих загущувачів* відносяться: природні і синтетичні воски, озокерит, парафіни, церезини, тощо. Важливо зауважити, що мастила з однаковим класом пенетрації можуть суттєво відрізнятися за своїми фізико-хімічними та експлуатаційними властивостями навіть за однакових загущувачів.

7. За призначенням мастила поділяють на три основні групи: **а) антифрикційні**, що зменшують тертя та зношування деталей вузлів тертя;

- б) консерваційні**, що знижують корозійне руйнування металів;
в) ущільнювальні, що герметизують нещільності між деталями вузлів тертя.

Таблиця 12.1. Класифікація пластичних мастил за рівнем пластичності (NLGI, з визначенням сорту за DIN 51818)

| Сорт* (клас) | Діапазон пенетрації перемішаного мастила** за 25 °С, м·10 ⁻⁴ | Візуальне оцінювання деформованості (пластичності) мастила | Рекомендації з використання |
|-----------------|--|--|--|
| 000 | 445-475 | Дуже м'яке, аналогічне дуже в'язкій оливі | Трансмісійні мастила |
| 00 | 400-430 | Дуже м'яке, аналогічне дуже в'язкій оливі | Трансмісійні мастила |
| 0 | 355-385 | М'яке | Змащення вальниць та водяних смоків |
| 1 | 310-340 | Те ж саме | |
| 2 | 265-295 | Вазелінового виду | |
| 3 | 220-250 | Майже тверде | |
| 4 | 175-205 | Тверде | |
| 5 | 130-160 | Дуже тверде, мильного виду | Не вказані |
| 6 | 85-115 | Те ж саме | |

*Якщо допустимі норми пенетрації мастила за нормативами знаходяться в проміжному положенні, то застосовують подвійний номер, наприклад, 0,1 тощо;
 **Перемішування мастила досягається за умов 60 подвійних ударів.

8. Базові оливи і загущувачі в комплексі визначають основні функціональні властивості пластичних мастил, а саме: температуру розкладання, стійкість до агресивних середовищ, радіаційну стійкість, антикорозійні властивості, стійкість до окиснення, синерезис, стабільність структури, несучу здатність, протизадирні та протизварювальні властивості, в'язко-температурні характеристики, придатність до використання у вальницях різних типів і за широкого діапазону швидкостей, адгезійні властивості, рівень шуму, довговічність.

9. Досить популярною у виробників пластичних мастил є система класифікації за німецьким стандартом DIN 51 502, який класифікує пластичні

мастила за призначенням, типом базової оливи (дисперсійного середовища), залежно від типу присадок у мастилі, діапазону робочих температур та стійкості до вимивання водою тощо. Принципи і вимоги класифікації за стандартом DIN 51 502 наведено в таблицях 12.2 – 12.5.

Таблиця 12.2. Класифікація пластичних мастил за призначенням відповідно до стандарту DIN 51 502

| Код | Призначення |
|-----|---|
| К | Для вальниць ковзання та кочення, площин ковзання |
| G | Для закритих передач |
| OG | Для відкритих передач |
| М | Для вальниць ковзання та ущільнень |

Таблиця 12.3. Класифікація пластичних мастил за типом базових синтетичних олив* відповідно стандарту DIN 51 502

| Код | Тип синтетичних базових олив |
|-----|---|
| Е | Поліефірна |
| FK | Фторвуглеводнева |
| HC | Синтетична вуглеводнева |
| PH | Олива на основі естерів фосфорної кислоти |
| PG | Полігліколева базова олива |
| SI | Силіконова |
| X | Інші типи базових олив |

*Відсутність коду синтетичної оливи у марці мастила вказує на використану базову мін-оливу

Таблиця 12.4. Класифікація пластичних мастил за типом присадок відповідно до стандарту DIN 51 502

| Код | Тип присадки |
|-----|--|
| P | Протизадирні присадки EP |
| F | Тверді наповнювачі (графіт, дисульфід молібдену та ін.). |

10. Приклад маркування пластичного мастила за стандартом DIN 51 502. *Мастило марки K PHC 2 N-40:* призначене для змащування вальниць кочення (К), містить протизадирно-протизношувальні присадки (Р), виготовлене на базі синтетичної вуглеводневої оливи (HC). Клас консистенції відповідно до NLGI –2. Максимальна температура застосування плюс 140 °С (N). Нижня межа температурного діапазону застосування – мінус 40 °С.

Таблиця 12.5. Класифікація пластичних мастил за діапазоном робочих температур та за стійкістю до вимивання водою відповідно до стандарту DIN 51 502

| Код | Верхня межа робочої температури, °С | Стійкість до вимивання водою за температури, °С за вимогами DIN 51 807 |
|-----|-------------------------------------|--|
| C | + 60 | 0 або 1 за температури 40 °С |
| D | + 60 | 2 або 3 за температури 40 °С |
| E | + 80 | 0 або 1 за температури 40 °С |
| F | + 80 | 2 або 3 за температури 40 °С |
| G | + 100 | 0 або 1 за температури 90 °С |
| H | + 100 | 2 або 3 за температури 90 °С |
| K | + 120 | 0 або 1 за температури 90 °С |
| M | + 120 | 2 або 3 за температури 90 °С |
| N | + 140 | Узгоджується додатково |
| P | + 160 | Узгоджується додатково |
| R | + 180 | Узгоджується додатково |
| S | + 200 | Узгоджується додатково |
| T | + 220 | Узгоджується додатково |
| U | Вище 220 | Узгоджується додатково |

*Ступінь стійкості до вимивання водою оцінюється цифрами в межах від 0 (максимальна) до 3 (мінімальна)

12.3. Базові оливи як дисперсні середовища та їх вплив на властивості пластичних мастил

1. Певні властивості пластичних мастил, зокрема втрати на випаровування, низькотемпературні властивості, та сумісність їх з еластомерними ущільнюючими матеріалами, залежать від типу і в'язкості базових олив, які складають 65-75 % від маси всього мастила. *Великі в'язкості базових олив* знижують втрати на випаровуваність, покращують адгезійні і антикорозійні властивості мастил, призводять до зниження шуму і до покращення водостійкості. З іншого боку, збільшення в'язкості негативно впливає на низькотемпературні властивості і рухомість мастил у пристроях централізованого змащування вузла тертя.

2. Вплив пластичних мастил на ущільнюючі матеріали (їх набрякання, зниження межі міцності на розтягування) значною мірою залежить від хімічної природи базової оливи. Стійкість до окиснення і температура розкладання базової оливи є важливими чинниками, що визначають максимальну робочу температуру і термін працездатності пластичних мастил у вальницях.

Синерезис зростає за такою послідовністю щодо базової оливи: ароматичні оливи < нафтові < парафінові оливи, причому спочатку він понижується, а потім знову зростає в міру зростання в'язкості базової оливи.

Перевагу надають оливам з низькими чи середніми значеннями індексу в'язкості (ІВ), оскільки для таких олив необхідно менше загущувача. Високоіндексні парафінові оливи забезпечують одержання пластичних мастил, які можна використовувати в більш широкому температурному діапазоні, ніж пластичні мастила на базі нафтових олив. Зазвичай використовують оливи в'язкістю від 20 мм²/с до 3400 мм²/с за 20 °С.

3. На основі малов'язких олив отримують пластичні мастила з добрими низькотемпературними властивостями та рухомістю, низькою межею текучості. Високов'язкі оливи придатні для виробництва пластичних мастил для малооборотних вальниць і трансмісій, які працюють за високих навантажень і температур. Вони понижують схильність пластичних мастил до синерезису і втрати олив на випаровування, надають добрі адгезійні властивості і водостійкість.

4. Синтетичні оливи, як досить вартісні у порівнянні з мінеральними (в середньому в 3-10 разів), використовують у виробництві пластичних мастил лише у тих випадках, коли необхідно досягнути певних ексклюзивних змащувальних властивостей. Спеціальні пластичні мастила виготовляють із синтетичних олив з кращими в'язкісно-температурними і низькотемпературними характеристиками. Їх використовують головним чином в авіаційній та оборонній техніці.

12.4. Характеристика загущувачів пластичних мастил

1. Більша частина пластичних мастил, що виробляється промисловістю, загущені милами. Такі мастила містять три групи компонентів: 5-20 % мас. мила (спеціальні мастила – до 40 % мас.), 75-95 % мас. оливи і 0-5 % мас. присадки. Мила – солі лужних (Li, Na, K) чи лужно-земельних (Ca, Ba), а іноді і інших металів (Al) і вищих жирних кислот (ВЖК, R-C(O)OH, де R ≡ C₁₅-C₁₇), загальної формули (R-C(O)-O)_zMe^{+z}, де z = 1, 2, 3. Катіон Me^{+z} і аніон R-C(O)O⁻ мила визначають будову і важливі властивості мильних пластичних мастил, в яких мила утворюють специфічні волокнисті структури.

Вміст мила у мастилі визначає рівень його пластичності. Від природи катіона (Me^{+z}) мила залежить його загущувальна здатність, стійкість до води, температура топлення і, отже, температура краплепадіння. У той же час довжина ланцюга жирних кислот впливає на розчинність і поверхневу активність миль в оливі. Як надто довгі, так і надто короткі ланцюги ВЖК негативно впливають на загущуючу здатність мила. Максимальне загущування

досягається зазвичай у випадку ВЖК з 18 атомами карбону. Гідроксильні групи (ОН) в аніоні ВЖК, завдяки своїй високій полярності та залежно від положення в ланцюзі сприяють підвищенню температури топлення та загущувальному ефекту. Використання мил ненасичених ВЖК досить обмежене за таких причин: низької стійкості до окиснення, високої розчинності в оливах, а отже і зниження загущувального ефекту, і температури краплепадіння. Практикою доведено, що найбільш перспективними є мастила, загущені кальцієвими і літієвими милами, тоді як мастила, загущені алюмінієвими, барієвими і натрієвими милами втратили своє значення.

2. Кальцієві пластичні мастила мають низьку собівартість, досить якісні функціональні властивості, а отже і досить значну поширеність (до 20 % загального обсягу). Їх отримують за реакцією гідроксиду кальцію із ВЖК або жирами в мінеральній оліві. Проте стабільна структура пластичного мастила досягається лише за присутності води (біля 10 % мас. від вмісту мила). Видалення гідратаційної води призводить до руйнування функціонально важливої колоїдної структури і розділення мастила на олівну і мильну фази, що супроводжується його розм'якшенням.

Оптимальний вміст води залежить також від вмісту так званих модифікаторів структури, наприклад, гліцерола, вільних ВЖК, гліколів. В якості дисперсійного середовища перевага надається нафтовим і ароматичним мінеральним оливам. Кальцієві пластичні мастила використовують головним чином для змащування механізмів і водяних смоків з невисокими швидкостями обертання вальниць кочення або ковзання, в яких робочі температури не перевищують 60 °С, а до антиокисної стабільності особливих вимог не пред'являють. Серед недоліків цих мастил відмітимо: низькі максимальні робочі температури (80 °С), недостатня стабільність за високих швидкостей руху, низька температура краплепадіння (90-100 °С).

Високу функціональну якість мають *кальцієві пластичні мастила, що вироблені із 12-гідроксі-стеаринової кислоти (12-ОН-St-к-ти, як правило технічної, із високим вмістом \approx 15 % стеаринової St-к-ти):* робочі температури до 120 °С, більш висока швидкість обертання вальниць, температура краплепадіння до 150 °С, висока стійкість до окиснення, модифікатором структури є вода зі вмістом до 1 % мас.

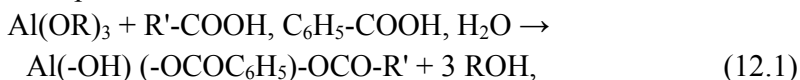
3. Особливою і заслуженою популярністю у споживачів користуються літієві пластичні мастила, частка яких становить більше 60 % всього обсягу пластичних мастил. Їх одержують за реакцією гідроксиду літію з відповідними ВЖК або тригліцеридами рослинних олій – жирів у середовищі мінеральних чи синтетичних базових олів за 160-220 °С, які не взаємодіють з гідроксидами металів навіть за таких температур. *Мастила з милами на основі 12-ОН-St-к-ти*

(технічної) виявляють кращі функціональні властивості у порівнянні з Лі-милом St-кислоти, зокрема температура краплепадіння становить від 175 °С до 190 °С, зростає стабільність мастил у перебігу експлуатації. Завдяки цим перевагам пластичні мастила на базі Лі-мил користуються значним успіхом особливо в якості багатофункціональних мастил із пластичністю класів 1, 2 і 3 (за системою NLGI), які одержують на базі мінеральних чи синтетичних олив із в'язкістю 60-120 мм²/с за 40 °С.

Ці мастила виявляють досить якісні показники, зокрема: високі протизадирні властивості у перебігу експлуатації високонавантажених вальниць (мастила на базі олив із в'язкістю 100-350 мм²/с за 40 °С), добру стійкість до зсуву, яка пов'язана з водневими зв'язками за рахунок ОН-груп в аніонах мил, задовільну стійкість до окиснення, температуру краплепадіння більшу за 180 °С, добру водостійкість, відмінну структурну стабільність. Ще низку якісних показників, зокрема: стійкість до окиснення, антикорозійні, протизадирні, протизношувальні властивості тощо можна покращити за допомогою присадок.

Мила металів, які одержані на основі ВЖК, наприклад, стеарати в результаті сумісної кристалізації двох чи більше сполук спроможні утворювати комплексні мила із солями металів коротко-ланцюгових органічних кислот (наприклад, оцтової) або з неорганічними солями (наприклад, карбонатами). У результаті такої реакції змінюються традиційні параметри мастил, що особливо проявляється у підвищенні температури краплепадіння.

4. Особливо важливого значення набули комплексні алюмінієві, кальцієві і літєві мастила. Пластичні мастила на алюмінієвому комплексному милі мають низку визначальних властивостей, зокрема: високі температури краплепадіння (інколи вище 230 °С), добрі механічну стабільність та водостійкість, слабку схильність виділяти оливу із мастила, тощо, хоча антикорозійний ефект дисперсної фази є недостатнім, а собівартість дещо вищою у порівнянні з виробництвом літєвих багатофункціональних пластичних мастил. Алюмінієві комплексні мила одержують реакцією карбонових кислот у мін-оливі з ізо-пропілатом алюмінію або його тримером – триізо-пропіл-оксидом триоксіалюмінію:



де R – ізопропіл, R'-COOH – карбонова кислота.

З метою утворення вільної ОН-групи в комплексному милі, продукт, одержаний за реакцією (12.1), частково гідролізують водою. Загущуючий ефект таких мил знижується в міру підвищення анілінової точки мін-оливи.

5. Натрієві комплексні мастила з високим вмістом мила ($\approx 25\%$ мас.) мають особливе значення. Поряд з високою температурою краплепадіння (біля $240\text{ }^\circ\text{C}$) ці мастила мають слабку схильність до синерезису і виявляють добрі адгезійні властивості. За цими показниками вони перевершують літієві мастила для змащування вальниць кочення, незважаючи на їх чутливість до води. Такі мастила із вмістом 35% мас. мила і пенетрацією перемішаного мастила 210/0,1 мм особливо придатні для змащування високошвидкісних зовнішніх кілець вальниць.

6. Пластичні мастила з кальцієвими комплексними милами залишаються досить поширеними мильними мастилами. Вони мають високі температури краплепадіння (біля $250\text{ }^\circ\text{C}$), добру стійкість до напруги зсуву, водостійкість і слабку схильність до синерезису. Оптимізовані Са-мільні мастила використовують у вальницях за $160\text{ }^\circ\text{C}$ у випадку періодичного подавання мастила, навіть за $200\text{ }^\circ\text{C}$ за умови неперервного подавання мастила.

7. Пластичні мастила, загущені літієвими комплексними (Li-компл.) милами, набули особливого значення лише завдяки інноваційним технологіям. Широке поширення одержали мастила, які приготовлені із бората літію і літієвих миль гідроксі-жирних кислот з додаванням саліцилата літію та без нього. А також мастила, які одержані із суміші гідроксі-жирних та аліфатичних жирних кислот. Крім того, одержують мастила із метил-12-гідроксі-стеарата і азелаїнової кислоти. Склад і властивості різних композицій Li-компл. мастил представлені в таблиці 12.6.

Вміст мила (См) в мастилах заданої пенетрації і приготовлених на основі мінеральних олив певних типу і в'язкості закономірно впливає на основні їх функціональні властивості (рис. 12.1).

У процесі приготування мастил з боратами (моно-, ди- і три-боратами) літію 12-ОН-стеаринову кислоту розчиняють за $82\text{--}88\text{ }^\circ\text{C}$ в 50% мас. розчині LiOH (за рецептурою). Потім вносять водний розчин борної кислоти і LiOH; реакційну суміш нагрівають до $125\text{ }^\circ\text{C}$ з перемішуванням і вводять решту оливи у мастило з одночасним перемішуванням і охолодженням (табл. 12.6, композиція I). Продукт потім гомогенізують в колоїдному млині (гомогенізаторі).

Li-компл. мастила називають мастилами третього покоління тому, що вони виявляють більш сприятливі характеристики за багатьма показниками особливо ті з них, які одержані на основі ефірних олив з відповідними присадками. В першу чергу мова йде про всесезонні мастила, які задовільняють жорстким вимогам до низько- і високо- температурних мастил.

8. Серед інших загущувачів слід відмітити:

1) *синтетичні миловидні солі*, наприклад: солі терефталевої кислоти; Na-солі *N*-лауриламід у себацінової кислоти чи *N*-октадецилтерефталау тощо;

2) *солі кислот, що містять карбоксидні групи*, наприклад, Ca-сіль *N*-стеароїл-сульфанілової кислоти, пропіл-фосфат Li тощо;

3) *неорганічні загушувачі*, наприклад, SiO₂, осаджений із тонкодисперсної фази (різні види аеросилу), органо-фільні бентоніти (монт-морилоніт, гекторит тощо);

4) *полімери*: поліетилени, *ізо*-тактичні поліпропілени, полі-1-бутени, продукти конденсації алкіл-фенола, жирної кислоти і формальдегіду тощо.

9. Пластичні мастила на базі органофільних бентонітів і полікарбаміда у поєднанні з мін- чи синт-оливами найбільш придатні за умов високих температур. Пластичні мастила, що приготовлені з додатками технічного вуглецю (згури) або колоїдного SiO₂ слугують для змащування гарячих пиленезахищених трансмісій.

Таблиця 12.6. Склад і властивості різних композицій пластичних мастил на основі літєвих комплексних мил

| Показник | Композиція: | | | | | |
|---|-------------|------|------|-------|--------|------|
| | I | II | III | IV | V | VI |
| <i>Склад % мас.</i> | | | | | | |
| Гідроксид Li, моногідрат | 2,5 | 4,0 | 1,9 | 5,6 | 1,64 | 1,8 |
| Азелаїнова кислота | - | - | - | 6,21 | - | - |
| 12-ОН-стеаринова кислота | 9,9 | 12,9 | 10,4 | 17,5 | - | 12,9 |
| Метил-12-ОН-стеарат | - | - | - | - | 7,04 | - |
| Борна кислота | 1,6 | 1,1 | 0,5 | - | - | - |
| Метил-саліцилат | - | 2,7 | 0,5 | - | - | - |
| Мінеральна олива | 86,0 | 78,3 | 84,7 | 70,34 | 89,86* | 85,3 |
| <i>Властивості:</i> | | | | | | |
| Температура краплепадіння, °C** | 251 | 261 | 260 | 319 | 280 | 207 |
| Пенетрація до перемішування, 0,1 мм | - | 252 | 275 | - | - | 261 |
| Пенетрація, 0,1 мм: | | | | | | |
| • після перемішування | 231 | 261 | 280 | - | - | 250 |
| • після тривалого перемішування (×10 ⁴) | - | 293 | 299 | - | - | 277 |
| * З інгібітором окиснення | | | | | | |
| ** За стандартом ASTM 2265 | | | | | | |

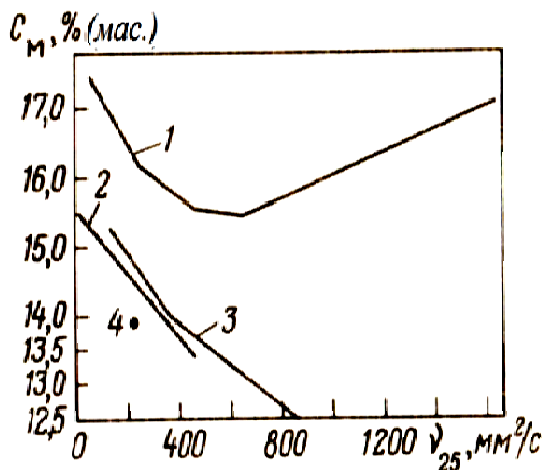


Рис. 12.1. Вплив вмісту мила C_m в пластичних мастилах із заданою penetрацією (220/0,1 мм за 60 °С), а також типу і індексу в'язкості мінеральних оливи (ІВ) на кінематичну в'язкість ν_{25} мастил: 1 – олива селективного очищення (СО) з ІВ 93; 2 – олива СО з ІВ 50; 3 – оливи кислотного очищення з ІВ 50; 4 – олива СО з ІВ 75.

10. Ще одним компонентом пластичних мастил є присадки, – сполуки чи речовини, які покращують **функціональні властивості** мастил (структурні, реологічні, фізико-хімічні, експлуатаційні) в режимі межового мащення.

Серед низки присадок за їх функціональним призначенням особливо важливими є: протизадирні, протизношувальні, антикорозійні, інгібітори окиснення тощо. Зокрема серед інгібіторів окиснення слід виділити: дифеніламін, феніл-2-нафталін (за $t > 120$ °С); діоктил-дифеніламін (0,5-2 % мас. за 200-260 °С в силосанових, діетерних та діестерних оливах); феногіазін (за $t > 150$ °С), 2,6-ди-трет-бутил-4-метил-фенол (за $t > 120$ °С), дипентил-дитіокарбамат Рв (багатофункціональний) тощо. Інші важливі присадки до пластичних мастил представлені в табл. 12.7.

11. В якості модифікаторів структури широкое використання знайшли: жирні кислоти, надлишковий луг, вода, гліцерол, гліколеві чи лужні сульфонафтенати. Для пластичних мастил необхідні більш високі концентрації присадок у порівнянні із змащувальними оливами.

12. Виробництво пластичних мастил характеризується певними особливостями, обумовленими тим, що властивості мастил залежать не лише від природи дисперсійного середовища і дисперсної фази, катіону металу, концентрації реагентів, величини рН мила, але значною мірою і від технологічних процесів. Більшість сучасних пластичних мастил одержують за технологіями періодичних процесів у спеціальній апаратурі. Наприклад, процес виробництва простих літєвих пластичних мастил складається із таких типових стадій:

- 1) диспергування в оливі вихідної сировини перед омиленням чи нейтралізацією;
- 2) внесення гідроксиду літію, суспендованого чи розчиненого у воді;

- 3) нагрівання з метою прискорення реакцій омилення чи нейтралізації;
- 4) дегідратування мильної дисперсії шляхом підвищення температури та додавання оливи;
- 5) кристалізування повністю або частково розчиненого мила за відповідного охолодження;
- 6) введення присадок;
- 7) гомогенізація за допомогою гомогенізатора чи без нього;
- 8) регулювання рівня заданої penetрації перемішаного мастила – пластичності; якщо результати відхиляються від заданої величини (тобто мастило занадто щільне); знову додають оливу і присадку, і повторюють гомогенізацію;
- 9) фільтрування і в деяких випадках деаерація;
- 10) зберігання в резервуарах чи розфасовування у тару;
- 11) контроль показників якості.

Таблиця 12.7. Функціональні присадки до пластичних мастил та їх концентрації

| Призначення присадок | Концентрація, % мас. | Тип продукту |
|--|-------------------------|--|
| Протизадирні присадки | 2-10,0 | Дибензил-дисульфід, хлоріровані парафіни, сульфітовані жирні кислоти або рослинні олії |
| Протизношувальні присадки | 0,1-2,0 | Трикрезилфосфат, діалкіл-дитіофосфат Zn (Ba). |
| Антикорозійні присадки | 0,5-5,0 | Нафтові сульфонати Na чи Ba, диноіл-нафталін-сульфонат |
| Присадки, що підвищують міцність змашувальної плівки | 0,1-5,0 | Діізопропіл- чи дилаурилфосфіт |
| Деактиватори міді | 0,05-1,0 | 2-Меркапто-бензо-тіазол |
| Присадки, що покращують адгезію | 0,5-2,0 | Полімери |
| В'язкісні присадки | 0,1-1,0 | Полі-мет-акрилати |
| Присадки, що підвищують водостійкість | 0,1-2,0 | Олеїнова чи інші рослинні ВЖК |
| Присадки, що попереджають шламоутворення | 0,001 | Силоксанові оливи |

В таких процесах напівпродукти (проміжні) проходять через декілька реакторів, центральним з яких є контактор. Контактор є реактором з перемішуючим пристроєм (перемішувачем), зовнішньою нагрівальною «оболонкою» і теплообмінником, розмішеним в середині реактора. Пропелерний перемішувач, установлений в нижній частині реактора, нагнітає реакційну масу через простір між стінками реактора і теплообмінника, тим самим забезпечуючи швидке нагрівання чи охолодження мастила.

12.5. Реологічні, фізико-хімічні, експлуатаційні та екологічні властивості пластичних мастил

1. Об'ємно-механічні (реологічні) властивості пластичних мастил залежать від їх структури, для формування якої загущувач не повинен утворювати ні істинного розчину в оливі, ні колоїдної дисперсії, а повинен міститися у вигляді дисперсної фази з особливим структурним каркасом.

Олеофільна частина мил взаємодіє з оливою, що призводить до набрякання мил, утворенню міцел і гелів. Поверхнево-активні (ПА) речовини сприяють набряканню мил. Олива в мастилі зв'язана різними способами: а) силами молекулярного притягування між загущувачами і ПА-компонентами; б) капілярними силами; в) механічною оклюзією під дією капілярних сил (до 75 % мас. оливи в дисперсній фазі).

Структура мастил «відповідальна» за механізм змащування. *У випадку дуже м'якого мастила марки 000 за класифікацією NLGI і вмісті лише 3 % мас. дисперсної фази* механізм змащування визначається значною мірою оливою. Мило відіграє другорядну роль, але воно сприяє підвищенню несучої здатності мастила, що підтверджується результатами випробувань на шестеренному стенді FZG спеціальної конструкції.

У випадку дуже твердих брикетних мастил із вмістом мила більше 50 % мас. змащувальна здатність їх залежить головним чином від мила з його міцелярною шарувато-решітчастою структурою.

У мастилах середньої пластичності – сортів 1-3 за класифікацією NLGI (наприклад, у мастилах для вальниць кочення) – як олива, так і мило знижують тертя та знос контактної пари. Загущувач виконує роль своєрідного резервуару, що постійно виділяє оливу. Якщо вальниця кочення не забезпечується оливою, що виділяється із мастила, то настає «оливне голодування», яке призводить до підвищеного зносу і, за кінцевим розрахунком, до виходу вальниці із ладу. Якщо руйнується кристалічна решітка загущувача, подавання оливи із «резервуара» швидко закінчується. Мило також впливає на адгезію мастила до поверхні метала, на характеристики ковзання і коефіцієнт тертя.

2. *Класичним критерієм реологічних властивостей пластичних мастил є їх пластичність, хоча вона і обмежено інформативна (табл. 12.8). Реологічні властивості мастил, так само, як і олив, феноменологічно характеризуються в'язкістю, хоча вони для мастил є складними і суттєво відрізняються від таких характеристик для олив. Саме тому пластичні мастила характеризують, як правило, дещо іншою величиною, а саме, ефективною в'язкістю (η_{ef}), яка залежить від температури, градієнта швидкості зсуву і тривалості зсуву (як це показано на рис. 12.2), а також від технології виготовлення окремого зразка.*

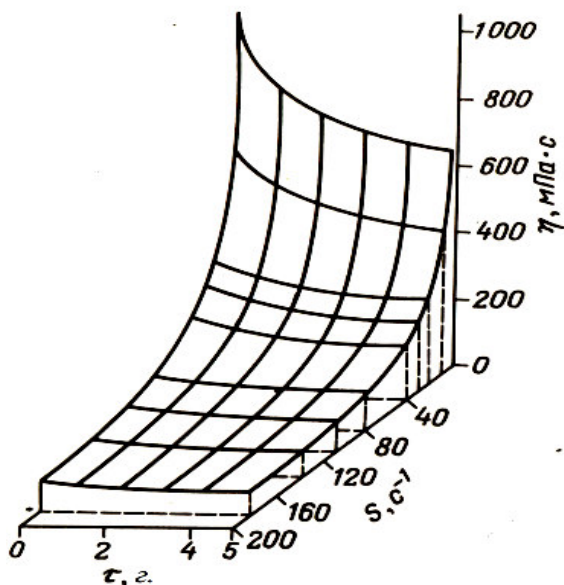


Рис. 12.2. Залежність між в'язкістю η , швидкістю зсуву S і тривалістю зсуву τ , що характеризує функціональні властивості пластичних мастил.

Значення η_{ef} досить різко знижується із зростанням температури і градієнта швидкості зсуву і наближається до в'язкості базової оливи (η_0). Температурна залежність ефективної в'язкості η_{ef} мастил описується рівнянням:

$$\eta_{ef} = A \cdot \exp(\Delta E/RT) \quad (12.2)$$

Це рівняння характеризує даний тип пластичного мастила і може бути визначена за стандартом ASTM D 3232 шляхом вимірювання крутного моменту триножника, що обертається з малою швидкістю в зазорі, заповненому мастилом, як функцію температури, що відображено графічною залежністю рис. 12.3.

Величина η_{ef} зменшується також у міру зростання тривалості зсуву. Причому, ці зміни значень η_{ef} залежно від зсуву є специфічними для даного процесу одержання мастила, наприклад, натрієво-мильні мастила мають меншу межу міцності на зсув, ніж літєві мастила.

Отже реологічні властивості мастил визначаються трьома чинниками:

а) пристіночним плином тіл (в тому числі і мастил), що описується рівнянням:

$$\sigma = \sigma_0 + \eta_6 \cdot S, \quad (12.3)$$

де σ – напруга зсуву; σ_0 – гранична напруга зсуву, S – швидкість зсуву;

б) псевдоеластичною поведінкою мастил за експоненціальним законом Оствальда:

$$\sigma = b \cdot S^n, \quad (12.4)$$

за умови, коли $n < 1$, причому цей закон описує швидкість орієнтування мастила за напрямком пристіночного плину у порівнянні з плином в товстому шарі;

в) законом для ньютонівських рідин:

$$\sigma = \eta_6 \cdot S. \quad (12.5)$$

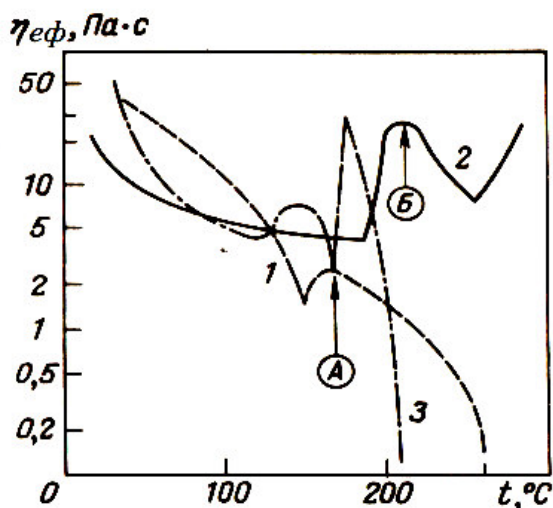


Рис. 12.3. Залежність ефективного в'язкості (η_{ef}) пластичних мастил різного типу від температури (t) за стандартом ASTM D 3232: 1 – алюмінієве комплексне мастило; 2 – кальцієве комплексне мастило; 3 – мастило на основі натрієвого мила; А – розширення мастила із вимірювального зазору; Б – затвердіння (ущільнення) мастила.

Всі ці три чинникові закономірності по різному впливають на реологічні властивості пластичних мастил. Мастила пластичності класу 000 є рідинами, які настільки споріднені з базовою оливою, що вони описуються законом для ньютонівських рідин. У випадку досить загущених мастил в капілярному віскозиметрі спостерігається стержньова течія з утворенням сліду ковзання.

3. Широкого використання набула і така оцінка якості пластичних мастил як їх механічна стабільність, яка оцінюється зміною пенетрації (ΔP_ω) як різницею між пенетрацією після перемішування мастила через 100000 подвійних ходів (P'_ω) і пенетрацією після 60 подвійних ходів (P''_ω):

$$\Delta P_\omega = P'_\omega - P''_\omega. \quad (12.6)$$

Величина ΔP_ω є критерієм механічної стабільності мастил (особливо мастил для вальниць кочення) і яка залежить ще й від типу мастила (табл. 12.8).

4. Важливим експлуатаційним показником пластичних мастил є їх «суміщуваність – несуміщуваність» в різних за складом композиціях, що веде до зміни функціональних властивостей, які важко, але необхідно прогнозувати навіть при використанні однакових типів мил і олив. Мастила, що містять однакові типи мил, як правило сумісні. Несумісність проявляється в структурних змінах, особливо після короткочасного нагрівання сумішей, що впливає на penetрацію після перемішування, синерезис, температуру краплепадіння тощо. Саме тому, якщо виникає необхідність додавання нового мастила у вузол тертя без видалення попереднього мастила, то слід провести випробовування на їх сумісність. Наприклад, додавання незначної кількості комплексного кальцієвого мастила до звичайного кальцієвого провокує зміщення рН суміші, якого буває достатньо, щоб викликати значні структурні зміни у мастилі. Те ж саме спостерігається під час додавання мильних мастил у бентонітові (немильні) мастила, коли має місце руйнування структури гелю системи і мастило розм'якшується.

Таблиця 12.8. Оцінювання механічної стабільності пластичних мастил за критерієм зміни penetрації ΔP_{ω}

| ΔP_{ω} , 0,1 мм | Рівень механічної стабільності | Типи мастил |
|------------------------------|--------------------------------|--|
| < 30 | Дуже добрий | Високоякісні літєві і кальцієві комплексні мастила |
| 30-60 | Добрий | Літєві і кальцієві мастила |
| 61-100 | Задовільний | Натрієві і натрієві комплексні мастила |
| > 100 | Незадовільний | Суміші несуміщуваних мастил, пасти |

5. Показники якості мастил, які регламентуються вимогами ДСТУ 4310, поділяють на два типи.

1) показники якості, які визначають для мастил в перебігу їх запуску у виробництво, а також у разі заміни сировини (в т.ч. і вимоги безпеки та екологічні), зокрема: температура спалаху, °С: а) у відкритому тиглі ($T_{св}$); б) у закритому тиглі ($T_{сз}$); температура займання, °С ($T_{зм}$); показник біорозкладу, % (Б); гранично допустима концентрація (ГДК) парів шкідливих речовин у повітрі робочої зони, мг/м³, гарантійний термін зберігання (рік);

2) показники якості мастил, що заносяться до таблиці технічних вимог, нормативних документів на мастило; вони поділяються в свою чергу на два види:

А. Обов'язкові показники, номенклатуру яких за певними параметрами визначають тільки для антифрикційних мастил (згідно вимогам ДСТУ 4226), зокрема:

- температуру краплепадання, °С (T_k);
- пенетрацію, $m \cdot 10^{-4}$ (П);
- в'язкість η , Па·с;
- межу міцності на зсув, Па (τ_M);
- колоїдну стабільність, % (М);
- випаровуваність, % (Вt);
- водостійкість, %;

крім того визначають: змащувальні властивості, стабільність до окиснення, механічну стабільність;

Б. Спеціалізовані показники, які встановлюють і визначають з урахуванням особливостей складу і призначення пластичних мастил, зокрема:

– масові частки: а) води, %; б) механічних домішок, %; в) вільного луку, мгКОН/1 г або %; г) вільних органічних кислот, в перерахунку на олеїнову кислоту;

- вміст водорозчинних кислот і лугів, рН;
- корозійну дію на метали, бали;
- низькотемпературні властивості;
- термічну стабільність;
- термозміцнення, % (Т);
- вологозміцнення, % (В).

Серед об'ємно-механічних (або реологічних) властивостей мастил як колоїдно-дисперсних систем заслуговують на увагу такі їх характеристики, як межа міцності на зсув ($\tau_{кр}$), ефективна в'язкість ($\eta_{еф.}$), число пенетрації, механічна стабільність, температура краплепадиння.

6. Межа міцності на зсув ($\tau_{кр}$) – номінальне критичне навантаження, яке необхідно прикласти для того, щоби відбулась деформація структурного каркасу мастила. Межа міцності є фізичною характеристикою мастила, значення якої разом із температурною залежністю характеризують важливі експлуатаційні властивості мастил. Перехід через межу міцності з руйнуванням структури відповідає переходу мастила з твердого стану у рідкий (в'язка рідина). Мастила з низьким значенням $\tau_{кр}$ будуть «сповзати» з поверхонь (вертикальних чи нахилених) або витікати з негерметичних вузлів тертя. Визначають $\tau_{кр}$ за ГОСТ 7143 з використанням приладу «пластометр К-2».

7. В'язкість пластичних мастил, на відміну від олів, залежить не лише від температури, але і від умов витікання, тобто швидкості деформації. Саме тому говорять про «ефективну в'язкість мастила» з обов'язковим

значенням температури і градієнта швидкості деформації. Під терміном «ефективна в'язкість» розуміють в'язкість ньютонівської рідини (оливи), що за певного режиму витікання має такий саме опір зсуву, як і пластичне мастило. Як важлива експлуатаційна характеристика ефективна в'язкість визначає умови подавання мастила у вузли тертя за низьких температур, впливає на пусковий момент зсуву вальниць, експлуатаційні витрати в перебігу роботи вузлів тертя тощо. Для визначення в'язкості за ГОСТ 7163 використовують капілярні віскозиметри спеціальної конструкції АКВ-2 та АКВ-4.

8. Пенетрація – умовний емпіричний показник, який є своєрідним критерієм класифікації мастил за системою NLGI. Число пенетрації визначається глибиною занурення спеціального конуса стандартних розмірів і масою 150 г упродовж п'яти секунд за певної, в т. ч. і стандартної (25 °С) температури у перемішане в спеціальній мішалці мастило (відповідно до вимог ГОСТ 5346 з використанням спеціального приладу – пенетрометра Річардсона).

9. Механічна стабільність – важлива експлуатаційна характеристика мастил, яка суттєво впливає на роботу вальниць кочення і ковзання, різного типу шарнірів, плоских опор. Механічно нестабільне мастило, тобто таке, що руйнується і не відновлює своїх властивостей після зняття навантажень, витікає з вузла тертя. Механічна стабільність мастил регламентується вимогами ГОСТа 19295, згідно з яким визначають межу міцності на розрив у мастила за трьох його станів, а саме:: за вихідного (до руйнування структури), за зруйнованого під певним навантаженням та за відновленого через певний час після зняття навантаження. Методика передбачає визначення індексів руйнування та тиксотропного відновлення (тиксотропія – зміна межі текучості і в'язкості дисперсних систем в результаті механічної дії).

10. Температура краплепадіння – максимальна температура, за якої з капсули термометра Уббелоде падає крапля мастила, яке нагрівається за жорстко регламентованих умов (за вимогами ГОСТ 6793). Цей температурний показник умовно характеризується температурою топлення мастил і через це не має фізичного підґрунтя. Температура краплепадіння мастила пов'язана з природою загусника, на основі якого виготовлене мастило.

11. Фізико-хімічні властивості мастил характеризують їх здатність залишати незмінними свої характеристики тривалий час упродовж зберігання та експлуатації, зокрема за умов дії на них навантажень та навколишнього середовища.

12. Колоїдна стабільність – здатність пластичного мастила під дією зовнішніх сил утримувати в межах свого структурованого каркасу оливу (дисперсійне середовище). Ця характеристика визначає поведінку пластичного мастила у перебігу його зберігання та експлуатації.

Надмірне виділення оливи (*низька колоїдна стабільність*) призводить до розшарування пластичного мастила в тарі, тобто виділення оливи під тиском власної ваги мастила, а за умов експлуатації – до виділення оливи з вузла тертя та утворення в ньому затверділої маси загусника з порушенням режиму змащування.

Висока колоїдна стабільність також негативно впливає на експлуатаційні властивості, оскільки такі мастила погано змащують вузли тертя і провокують їх передчасне зношування.

Визначення колоїдної стабільності регламентується вимогами ГОСТ 7142 з використанням метода і приладу – КСА спеціальної конструкції, з допомогою якого цей метод реалізується. *Сутність методу полягає* в механічному виділенні (через паперові фільтри) оливи під тиском ваги мастила значенням 1 кгс в приладі КСА протягом 30 хв. за стандартної температури.

13. Антиокисна стабільність характеризує стійкість пластичних мастил до впливу на них кисню або їх хімічну стабільність. Окиснення високотемпературних мастил (використовуються за $t > 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) є основною причиною, що суттєво скорочує тривалість їх експлуатації. Саме тому сучасні багатофункціональні і високотемпературні пластичні мастила містять антиокислювальні присадки (табл. 12.7). *Стандартизований метод оцінки антиокисних властивостей мастил* регламентується вимогами ГОСТа 5734 і ґрунтується на окисненні плівки мастила товщиною 1 мм на мідній платівці за температури 120 °С. Критерієм оцінки окисної стабільності є зміна кислотного числа пластичного мастила після випробування у порівнянні із значенням цього числа до випробування.

14. Випаровуваність – втрата маси дисперсійного середовища (оливи) із пластичного мастила за певної температури, що призводить до відносного підвищення вмісту дисперсної фази (загущувача) в мастилі, в'язкості, зменшення penetрації та до зміни інших експлуатаційних властивостей. Випаровуваність із пластичного мастила обмежує їх верхню температурну межу застосовування. Цей показник оцінюють за спеціальною методикою, що регламентується вимогами ГОСТ 9566. *Визначають втрату маси пластичного мастила*, нанесеною плівкою в 1 мм у чашці – випарнику та витримуванням її протягом однієї години за заданої температури.

15. Стабільність до впливу зовнішнього середовища – показник, який враховує зміну властивостей мастила під впливом зовнішніх чинників – температури, вологи, парів нафтопродуктів, агресивних газів, реактивних окисників, радіації тощо. Використовують методи, що базуються на оцінці певних характеристик, наприклад, межі міцності вихідного мастила та мастила, яке було під впливом певних чинників зовнішнього середовища. При цьому

важливо, щоби ці властивості мали незначні зміни і пластичне мастило зберігало функціональні властивості. Для оцінки зміни межі міцності пластичних мастил під дією температури використовують методику регламентовану вимогами ГОСТ 7143 з реалізацією за допомогою спеціального приладу – міцноміру СК.

16. Водостійкість – здатність пластичних мастил не розчинятися у воді, не змиватися з поверхонь тертя, суттєво не змінювати свої властивості при контакті мастила з обмеженою кількістю води та пари. Регламентованого методу визначення цього показника не існує. Кожний виробник мастила в нормативній документації на мастило посилається на свій метод визначення водостійкості.

17. Раціональність і ефективність того чи іншого пластичного мастила визначаються значною мірою обґрунтованістю професійного підбирання його для певного вузла тертя, зокрема для вальниць певного типу, більшість яких (~90 %) змащують пластичними мастилами 1-го, 2-го чи 3-го сортів за класифікацією NLGI (табл. 12.1). У перебігу вибору мастила слід враховувати низку функціональних параметрів техніки, зокрема термін служби, частоту обертання деталей, діапазон робочих температур, початковий крутний момент, ущільненість вальниці та прокачуваність системи змащення тощо. Основний асортимент пластичних мастил для вальниць та їх властивості наведені в табл. 12.9.

У вальницях кочення мастила «працюють» за досить жорстких умов механічних, термічних і хімічних процесів, які призводять до зміни його структури. Отже виникає необхідність до періодичного подавання або повної заміни свіжого пластичного мастила.

18. Трибологічні властивості пластичних мастил обумовлені механізмами процесів тертя і зношення змащених вузлів тертя та їх закономірностях, за умов такого найбільш поширеного і важливого режиму тертя – межового. Розрізняють антифрикційні, протизношувальні та протизадирні властивості пластичних мастил, які в сукупності складають комплекс триботехнічних характеристик. Такий комплекс визначає важливі трибологічні властивості пластичних мастил, зокрема змащувальну їх здатність, навантажувальну стійкість змащувальних плівок, які формуються між контактуючими поверхнями твердих тіл. Очевидно, що *триботехнічні характеристики мастил* – поліфункціональні, тобто залежні від їх складу, будови, реологічних властивостей та їх змін в умовах експлуатації, пов'язаних з об'ємними, поверхневими, адсорбційними та хемосорбційними явищами і процесами на контактуючих поверхнях. Трибологічні властивості мастил

визначають за результатами випробувань на спеціальних машинах тертя – так званих трибометрах.

Таблиця 12.9. Основний асортимент пластичних мастил для вальниць кочення і їх властивості

| Загущувач і базова олива | Інтервал робочої темп-ри, °С** | Водостійкість | Використання |
|---|--------------------------------|--------------------|---|
| 1. Літієве мило, мінеральна (мін-) олива | -20÷130 | Стабільна до 90 °С | Багатофункціональне мастило, емульгується незначною кількістю води |
| 2. Літієве комплексне мило, мін-олива | -30÷150 | Стабільна | Багатофункціональне, стійке до високих температур |
| 3. Кальцієве мило, мін-олива | -20÷50 | Дуже стабільна | Добре герметизує у водному середовищі, не поглинає воду |
| 4. Кальцієве комплексне мило, мін-олива** | -20÷130 | Дуже стабільна | Багатофункціональне, придатне в умовах високих температур і навантажень |
| 5. Алюмінієве мило, мін-олива | -20÷70 | Стабільна | Добре герметизує у водному середовищі |
| 6. Алюмінієве комплексне мило, мін-олива | -20÷150 | Стабільна | Придатне за умов високих температур, навантажень і швидкостей |
| 7. Літієве комплексне мило, ефірна олива (синтетична) | -50÷220 | Стабільна | Всесезонне мастило, придатне в широкому діапазоні температур |
| 8. Бентоніт, мін-і/або ефірна (синтетична) олива | -20÷150 | Стабільна | Мастило-гель, придатне за високих температур і малих швидкостей |
| *Мастила 1, 4, 6 можуть містити протизадирні присадки. **Залежить від типу вальниці і періодичності змащування, від правильного підбирання базових олив. | | | |

А. Протизадирні властивості будь-якого мастильного матеріалу (в т. ч. і пластичних мастил) визначають на найпоширенішому трибометрі – чотирикульовій машині тертя ЧКМТ-1 за вимогами ГОСТ 9490. Вузол тертя

такого трибометра має будову піраміди, складеної із чотирьох контактуючих між собою сталених кульок (HRC 60-64) діаметром 12,7 мм. За заданих осьових (нормальних) навантажень (N_i) на кульку, встановлену над трьома нижніми) визначають такі показники: критичне навантаження ($P_{кр}$), навантаження зварювання ($P_{зв}$), індекс задиру (I_3), діаметр плям зношування кульок $d_{зн}$ (цей метод аналогічний методу ASTM D 5183).

Б. *Протизношувальні властивості мастильних матеріалів (в т. ч. і пластичних мастил) визначають за методом ASTM D 507 в умовах високочастотних лінійних коливань.* Випробування проводять на трибометрі спеціальної конструкції SRV (коливання, тертя, зношування) за стандартних умов: ступеневому навантаженні в діапазоні 100-1200 Н з кроком 100 Н та витримуванні протягом 2 хв на кожному кроці; частоті коливань 50 Гц, амплітуді коливань кулі 1,00 мм. Такий метод використовують для мастильних композицій, які працюють у вузлах тертя за схемою герцівського точкового контакту, в умовах високих швидкостей чи руху за принципом міського руху (зупинка – рух – зупинка) за температур, регламентованих технічними умовами на мастило. Суть методу полягає в тому, що сталеві кульки здійснює коливальні рухи під певним незмінним навантаженням по поверхні сталевому диску. Така система руху залишає на поверхні диску слід зношення, який є еквівалентним показнику протизношувальних властивостей мастильного матеріалу.

19. *Екологічні властивості пластичних мастил* можна звести до декількох обов'язкових показників. Мастила повинні бути нетоксичними, позбавленими неприємних запахів і не забруднювати довкілля. Цей останній чинник контролюють за допомогою показника біорозкладу відповідно до вимог ДСТУ 4247. *Метод оцінки біорозкладу реалізують* шляхом визначення терміну біорозкладу мастил у воді (сконденсованих вихлопних газів) у %-ках порівняно з біорозкладом контрольних матеріалів.

Розділ 13

МАСТИЛЬНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ АЛІФАТИЧНИХ ПОЛІЕТЕРІВ І ПОЛІАЛКІЛЕНГЛІКОЛІВ

13.1. Загальна характеристика

1. Поліалкіленгліколі (ПАГ, PAG), особливо поліетилен- і поліпропілен-гліколі та їх кополімери, їх моно- і діетери, естери – етери та естери двоосновних кислот мають виключно важливе значення для одержання спеціальних мастильних матеріалів, гальмівних і гідравлічних рідин, а також мастильно-охолоджуючих технологічних засобів (МОТЗ) для обробки металів. Це обумовлено низкою причин, зокрема: вони практично не спалахують під час змішування з водою чи іншими компонентами, завдяки вмісту атомів, хімічно зв'язаних з киснем, вони виявляють кращу, у порівнянні із вуглеводнями, розчинну здатність.

Поліалкіленгліколі одержують взаємодією реагентів, які мають ОН-групи або інші активні атоми гідрогену (спирти, діоли, поліоли, карбонові кислоти, аміни), з алкіленоксидами (епоксидами, циклічними радикалами) за присутності спеціальних лужних каталізаторів (гідроксидів натрію, калію або третинних амінів). Оксид етилену, що характеризується більшою реакційною здатністю, дає продукти з виключно первинними кінцевими ОН-групами, тоді як оксид пропілену за таких же умов дає продукти зі вторинними кінцевими ОН-групами.

2. Стосовно поліетерів, то їх отримують із аліфатичних чи ароматичних амінів (первинних чи вторинних), а також із алканол-амінів, які беруть участь у процесі адитивної полімеризації за присутності каталітично-активного лугу, кількість якого впливає на молекулярну масу (М) продукту. За незначної кількості активного лугу утворюються високомолекулярні поліетери ($M > 1000$), тоді як за більших кількостей лугу ($> 0,75\%$) утворюються низькомолекулярні продукти. Середню довжину ланцюга можна регулювати режимом додавання алкіленоксиду. Використання гідроксидів берилію і магнію, карбонатів лужно-земельних металів та суміші метал-алкілів з алкоголятом цинку забезпечує утворення поліалкіленгліколю (ПАГ) з досить високим значенням М.

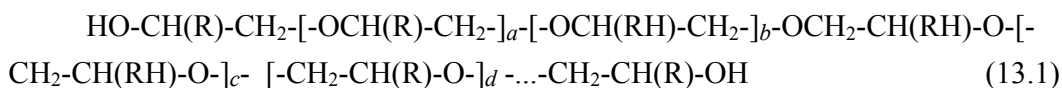
Використання каталізаторів Фріделя-Крафтса, наприклад $AlCl_3$, $FeCl_3$, BF_3 обумовлює досягнення більш широкого молекулярно-масового розподілу. За цих умов з оксидом пропілену отримують продукти з високим вмістом вторинних кінцевих ОН-груп внаслідок відмінностей в механізмі реакції за участю йонів оксонія. Температура високоекзотермічної реакції адитивної

полімеризації знаходиться в межах 100-150 °С, а тиск від 0,12 МПа до 0,9 МПа. У зв'язку з порівняно низькою окисною стабільністю продуктів типу ПАГ реакцію здійснюють в атмосфері інертного газу.

Аліфатичні поліетерні оливи можна поділити на дві групи: водо-розчинні і водо-нерозчинні, виходячи з того, що змішуваність з водою (гідрофільність) зростає в міру збільшення числа етиленоксидних груп у молекулі (-О-СН₂-СН₂-..). Різні за будовою і властивостями типи ПАГ одержують методом варіювання співвідношень як алкіленоксидів, так і кінцевих ОН-груп, а отже і значень М кінцевих продуктів. Серед змішаних ПАГ, побудованих із залишків оксидів етилену і пропілену, розрізняють блок-кополімери і полімери із статистично розподіленими радикалами алкілена. Серед блок-кополімерів виділяють:

- а) поліпропілен-гліколь етоксілати;
- б) поліпропілен-гліколь пропоксілати.

Поліетери із заданою структурою і властивостями можуть бути одержаними хронологічно почерговим приєднанням певних оксидів алкіленів, що можна представити узагальненою формулою:



В'язкість поліетерів за умови 38 °С змінюється в широкому інтервалі від 8 мм²/с до 19500 мм²/с. Присутність в молекулах блок-кополімерів ПАГ гідрофільних і гідрофобних ділянок надає їм поверхнево-активних властивостей у водних розчинах. Проте, продукти ПАГ із статистично розподіленими залишками алкіленоксидів використовують в якості олів для мастильних композицій.

3. Гігроскопічні властивості продуктів ПАГ залежать від вмісту ОН-груп. Вони знижується в міру зростання значень М і числа етерних (-О-) зв'язків. Розчинність у воді зменшується за тією ж залежністю, а також з підвищенням температури, оскільки число водневих зв'язків при атомах оксигену в складі етерних груп знижується за цих умов. ПАГ-оливи, молекули яких побудовані лише з етиленоксидних залишків, легко розчиняються у воді, незалежно від довжини їх ланцюгів (і значень М), тоді як пропіленгліколеві ланцюги ПАГ із значенням М>900 практично не розчинні у воді. Продукти типу ПАГ здебільшого добре розчиняються в ароматичних і галогеновуглеводнях. Розчиняюча здатність за відношенням до вуглеводнів зростає в міру збільшення значень М того алкіленоксида, з якого одержаний ПАГ.

4. Густина полі-етилен-гліколей (ПЕТГ) за умови 20 °С коливається в межах від 1,10 до 1,16 г/см³, а полі-пропілен-гліколей (ППрГ) – біля 1,0 г/см³. Гідроксильні групи ПАГ типу діола Н-(ОСН₂-СНR)_х-ОН, які здатні асоціюватись з іншими групами, сприяють виявленню аномальних в'язкісних характеристик, особливо за екстремальних температур. В структурі ПАГ моно-етерного типу співвідношення між залишками оксидів етилену і пропілену ніякого впливу на ці властивості не чинять.

Проте перехід від діолів до моно-етерів, естерам-етерам чи діетерам знижує їх в'язкість за однакових значеннях їх М, особливо за низьких температур. Графічні в'язкісно-температурні залежності ПАГ-олив відхиляються від прямих ліній. Криволінійні залежності індексу в'язкості (ІВ) від в'язкості за умови 38 °С є досить характеристичними для етерів і діолів: а) у випадку етерів значення ІВ досягають максимуму за порівняно малої в'язкості; б) у випадку діолів значення ІВ набувають максимуму лише зі зростанням в'язкості (рис. 13.1).

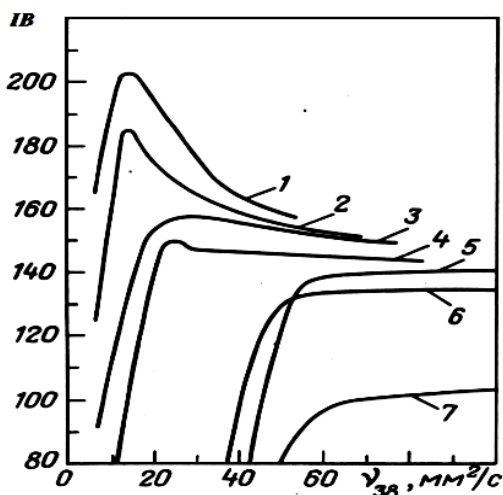


Рис. 13.1. Залежність індексу в'язкості (ІВ) від кінематичної в'язкості (ν_{38}) деяких ПАГ-олив: 1 – діетер оксиду етилену-пропілену; 2 – діетер діоксиду пропілену; 3 – моноетер оксиду етилену-пропілену; 4 – моноетер оксиду пропілену; 5 – діол оксиду етилену-пропілену; 6 – діол оксиду пропілену; 7 – діол оксиду бутену.

5. Фізичні характеристики полігліколів, придатних в якості олив або компонентів для мастильних композицій, приведені в табл. 13.1. Деякі з ПАГ мають високі температури спалаху і загоряння та низькі температури застигання. ПАГ-оливи не повинні містити навіть слідів лужних і лужно-земельних первнів (наприклад, лугів і води) оскільки вони прискорюють їх розкладання за 150-180 °С, коли має місце деполімеризація з утворенням альдегідів. За присутності антиокисних присадок ПАГ-оливи можуть використовуватись як теплоносії до 250 °С.

6. Змащувальні властивості ПАГ-олив практично не залежать від їх структури. Завдяки сильній полярності ПАГ-продуктів, обумовленій

присутністю атомів кисню в їх молекулах, вони виявляють високий ступінь спорідненості з металічними поверхнями. Саме тому змащувальні плівки, що сформовані на поверхнях тертя, витримують високі навантаження на поверхні, в результаті чого пониженим є не лише абразивний знос, а й розвиток втомлювального зносу у вальницях кочення і коробках передач. За рівнем навантажувальної здатності ці оливи перевершують мінеральні оливи. Антикорозійні і протизадирні присадки до таких оливи повинні підбиратись за показником їх розчинності (відрізняються від розчинності в мінеральних оливах) і за їх здатністю у розчиненому стані провокувати гідроліз олій.

Таблиця 13.1. Головні функціональні властивості поліалкіленгліколей (ПАГ)

| В'язкість, мм ² /с | | Індекс в'язкості | Температура, °С | | | Густина за 20 °С, г/см ³ |
|-------------------------------|-------|------------------|-----------------|-----------|------------|-------------------------------------|
| 38 °С | 99 °С | | спалаху | загоряння | застигання | |
| Водорозчинні ПАГ | | | | | | |
| 36,0 | 8,0 | 156 | 210 | 245 | -43 | 1,03 |
| 60,0 | 12,0 | 150 | 260 | 315 | -37 | 1,05 |
| 142 | 27,0 | 144 | 221 | 285 | -34 | 1,052 |
| 435 | 73,0 | 133 | 228 | 285 | -32 | 1,058 |
| Водонерозчинні ПАГ | | | | | | |
| 28,0 | 6,0 | 148 | 152 | 176 | -48 | 0,979 |
| 61,0 | 11,0 | 146 | 218 | 255 | -40 | 0,992 |
| 111 | 19,0 | 143 | 221 | 263 | -34 | 0,998 |
| 133 | 22,0 | 141 | 221 | 265 | -32 | 1,000 |

Проблема використання ПАГ-олив в якості моторних оливи не однозначна. З одного боку, відома їх висока розчинююча здатність, яка упереджує утворення відкладень за рахунок розчинення осадів, що утворюються в перебігу експлуатації двигунів. З іншого – вони можуть провокувати руйнування пластмас, еластомерів і лакових покриттів. Схильність ПАГ-олив викликати набрякання еластомерів знижується в міру підвищення їх в'язкості. Саме такі оливи можуть використовуватись як гідравлічні і гальмівні рідини, сумісні з гумовими виробами.

Політетрафторетиленові ущільнення компресорів, посилені вуглецевими чи скляними волокнами, змащують сумішами ПЕТГ і ППРГ. Гарна теплопровідність і водорозчинність роблять ПЕТГ-лі незамінними змащувальними матеріалами для поліетиленових екструдерів. Особливо гарні результати забезпечують ПАГ-оливи під час змащування вальниць і трансмісій млинів і каландрів виробництва пластмас, каучуків і текстильних матеріалів. За

змащувальними властивостями ці оливи не поступаються вуглеводневим оливам, а за навантажувальною («несучою») здатністю в режимі межового змащування вони значно перевершують мінеральні (вуглеводневі) оливи.

Водозмішувальні ПАГ-продукти є високоякісними мастильно-охолоджуючих технологічних засобів (МОТЗ) для процесів металообробки, оскільки вони поєднують у собі найкращі функціональні властивості сучасних МОТЗ, а саме: змішуваність з водою в будь-яких співвідношеннях, отже й ефективність охолодження зони металообробки; гідролітична стабільність незалежно від якості води (зокрема її твердості); хороші змащувальні властивості; ефективна змочуваність і проникаюча здатність водних розчинів за рахунок високої поверхневої активності ПАГ-молекул; практична відсутність піноутворення; стійкість до бактерій і забруднюючих домішок; низька токсичність для людини, екологічна безпечність для довкілля; відсутність корозійної агресивності по відношенню до більшості металів.

7. Важливою галуззю використання поліестерних олив є виробництво гідравлічних і гальмівних рідин, особливо на основі водорозчинних кополімерних ПЕт-ППр-гліколей із збільшеними в'язкостями. Але змащувальні властивості цих олив у режимі змішаного тертя і тертя кочення є недостатніми. Ці властивості можна покращувати шляхом додавання ПАГ-олив з широким діапазоном молекулярних мас.

Діетери ПЕт- і ППр-гліколей з довголанцюговими жирними кислотами, як такі, що є розчинними в моторних бензинах і частково в мінеральних оливах, можна використовувати як компоненти палив для двотактових двигунів (із вмістом 0,5-1,0 % мас. оливи в паливі). Такі ПАГ-оливи забезпечують достатній рівень змащування за незначного утворення відкладень на вихлопних вікнах.

8. ПАГ-продукти виявляють низьку токсичність, за якою їх можна порівнювати з гліцеридами (тріолами) і гліколями (діолами) у випадку малов'язких продуктів, та з *ізо*-пропанолом у випадку більш в'язких продуктів (діолами). Біологічна розкладаємість цих продуктів досить висока (в межах 75-85 %) і вона залежить від молекулярної маси і ступеня розгалуженості головного ланцюга. Продукти, які побудовані із 80 % залишків оксиду етилену, біологічно розкладаються до 80 %.

13.2. Перфторполіалкілетири

Сучасна техніка, зокрема авіакосмічна, яка часто працює за екстремальних умов і тому потребує мастильних матеріалів і технічних рідин спеціальної будови та визначальних функціональних і експлуатаційних властивостей, в першу чергу високі термоокисну стабільність (за умов вище 260 °С), змащувальні характеристики, вогнетривкість і текучість за низьких

температур. Відомо, що кращі традиційні мастильні матеріали (якісні мінеральні, синтетичні, ПАО, естерні оливи тощо) лише частково задовольняють цим умовам. На шляху до вирішення посталої проблеми у 1968 році був запропонований новий тип поліетерних олиव – перфторполіалкіленетери (пер-Ф-ПАЕ), які характеризуються наявністю в них не лише вище перерахованих властивостей, а і крім того вони виявляють хімічну інертність, добрі в'язкісно-температурні та відмінні діелектричні властивості, низькі температури застигання і високу радіаційну стійкість.

Пер-Ф-ПАЕ-ні оливи одержують різними реакціями. а) реакцією радикально-ланцюгової взаємодії гекса-фтор-пропілену з молекулярним киснем за умови опромінення ультрафіолетовим світлом за низьких температур. б) полімеризацією відповідних пер-фтор-алкілен-оксидів за температури (-40 °С) та за присутності йонів фторидів в якості каталізатора (найбільш активними є перфторвмісні карбонільні сполуки). Ця реакція дозволяє утворювати ланцюгові продукти з кінцевими карбоніл-фторидними групами. За цих умов узагальнену структуру пер-Ф-ПАЕ-олив можна представити такою формулою:



де $\text{R} \equiv \text{F}$, CF_3 ; $x = 2 \dots 35$; в) реакцією епоксидування пер-фтор-олефінів пероксидом гідрогену (H_2O_2) в метанолі за присутності KOH і за (-30 °С).

Пер-Ф-ПАЕ-оливи мають значення M в межах 1000...10000; густину за 70 °С в межах 1,85...1,92 г/см³, в'язкість від 10 до 2000 мм²/с, температури застигання від (-17 °С) до (-70 °С), значення IV у межах 60...140. Ці оливи виявляють крім того, ще й певні визначальні властивості, зокрема: вони негорючі, нетоксичні до температур розкладу, сумісні з полімерами, нерозчинні в більшості органічних розчинників, що дозволяє їх використовувати в присутності будь-яких нафтопродуктів і розчинників. Пер-Ф-ПАЕ-ні оливи стійкі до органічних і неорганічних кислот і лугів, до галогенів і окисників, вони сумісні з компонентами ракетних палив (H_2O_2 , HNO_3 , O_2 тощо), термічно стійкі до 250 °С. Проте, за умови додавання специфічних додатків – термостабілізаторів (зокрема аріламінів, три-перфтораріл-фосфінів і оксидів фосфінів тощо) їх можна використовувати за температур до 340 °С.

Пер-Ф-ПАЕ-оливи використовують в якості технічних рідин для передавання механічної енергії в силових гідросистемах, особливо в корозійно агресивних середовищах, а також як інертні змащувальні композиції та як діелектрики в трансформаторах і генераторах.

Розділ 14

ТВЕРДІ МАСТИЛЬНІ МАТЕРІАЛИ

1. Тверді змащувальні матеріали у вигляді порошків або спечених брикетів, суспензій, паст (наприклад, графіт, дисульфід молібдену та інші халькогеніди металів, спечений брикет графіту з MoS_2 , спижи, мосяжи, нітрид бору, політетрафторетилен, кополімери на основі ПТФЕ, тощо) *набули за останні 40-50 років неабиякого значення*, як одне із рішень актуальної проблеми змащування вузлів тертя за екстремальних умов, зокрема: за високих питомих навантажень, високих зсувних зусиль та температур, стійкості до хімічно і корозійно агресивних середовищ, а також роботи у глибокоосушених газах, особливо інертних, та у глибокому вакууму та за умов досить низьких швидкостей ковзання (тобто в ділянках з дуже малою часткою гідродинамічного режиму мащення). Вони також використовуються для змащування електропровідних контактів і високоточних механічних пристроїв, які вимагають низьких коефіцієнтів тертя за умов пуску і для яких не допустимо попадання в зони тертя олів чи мастил в процесі експлуатації, тощо.

2. Стосовно означення «тертя твердих тіл (сухого тертя)», то воно звучить у класичному варіанті: тертя співвідносне силі, яка прикладається до пари взаємодіючих своїми поверхнями твердих тіл для переміщення нано- та мікро-виступів однієї шорстої поверхні по нано- та мікро-виступах іншої шорсткої поверхні. Важливим є розуміння причин виникнення тертя. Найбільш давній і поширений постулат стверджує, що причиною тертя є опір полів поверхневих молекулярних сил взаємному зміщенню та переміщенню ковзаючих поверхонь, тобто мова йде про тертя за умов подолання сил адгезії або явища «холодного зварювання». Згідно сучасної теорії миттєві локальні зварювання мають місце між контактуючими нано- та мікро-виступами шорстких металевих поверхонь, а сили тертя витрачаються, головним чином, на розриви миттєво утворюваних зварних містків.

3. Шорсткостей контактних поверхонь достатньо для безпосередньої фрикційної взаємодії по локальним нано- та мікро-виступам взаємодіючих поверхонь. При цьому слід розрізняти істинну і позірну (розраховану) площі фактичного контакту ($S_{\text{конт.}}$). Позірна $S_{\text{конт.}}$ залежить лише від геометричної форми, тоді як істинна $S_{\text{конт.}}$ змінюється зі зміною навантаження, оскільки питома навантаження у точках контакту, що несуть навантаження, може різко змінюватись і перевищити межу текучості металу.

Сила тертя (R) між ковзаючими твердими тілами є функцією нормальної сили (N), але не залежить від розрахованої позірної площі кочення контактуючих поверхонь (закон Кулона):

$$R = N \cdot \mu, \quad (14.1)$$

де μ – коефіцієнт тертя.

Залежність між істинною площею фактичного контакту W і навантаженням P описана рівнянням:

$$W = P / d, \quad (14.2)$$

де d – межа текучості металу.

Об'єднуючи рівняння (14.1) і (14.2), одержимо нове рівняння:

$$R = \mu \cdot W \cdot d, \quad (14.3)$$

яке вказує, що сила тертя R пропорційна площі істинного фактичного контакту. Враховуючи стан з утворенням «містків зварювання» в зонах точкового фрикційного контакту, сила тертя залежить від опору до зсуву «містків зварювання» металу в зоні контакту. Якщо опір розриву «містків зварювання» металу позначити « S », то сила тертя виразиться рівнянням:

$$R = W \cdot S. \quad (14.4)$$

4. Використання твердих мастильних матеріалів, як і олів, має за мету попередження безпосереднього контакту між поверхнями і, отже локального зварювання, знижуючи, як енерговитрати на руйнування «містків зварювання», так і інтенсивність зношування в цих точках. Під плівкою твердого мастила нано- та мікро-виступи на шорстких поверхнях металів пластично деформуються. Таким чином, сили тертя визначаються в основному опором до зсуву змащувальної плівки. Отже, тертя за участю твердих мастил характеризується рівнянням:

$$R = W [w S_m + (1-w) S_s], \quad (14.5)$$

де w – частка W , яка не розділяється твердим мастилом і де має місця безпосередній контакт металів;

S_m – опір зсуву металевих пар тертя;

S_s – опір зсуву твердого мастильного покриття.

Коефіцієнт тертя можна розрахувати за рівняннями (14.1) і (14.2):

$$\mu = R / W = w \cdot S_m / d - (1-w) S_s / d. \quad (14.6)$$

За відсутності безпосереднього контакту між контактуючими поверхнями металами, за умов, коли $w=0$, отже, $R = W S_m$. Тобто сила тертя визначаються опором зміщенню мастильного матеріалу і площею істинного контакту, яка, в свою чергу, залежить від навантаження. Таким чином, тертя може бути знижено за рахунок правильного підбору твердого мастила, що забезпечує низький опір зміщенню контактних поверхонь.

5. На інтенсивність тертя суттєво впливає ще один чинник, а саме: структура, товщина і властивості оксидних шарів (плівок) загальних формул: Me_2O_z , $Me(III)O(OH)$, $Me(IV)O(OH)_2$ тощо на поверхнях металів. Поверхні металів у перебігу тертя покриті оксидними шарами певної будови, товщини і

щільності (чи навпаки, пористості), а отже і здатності поглинати гази, в першу чергу повітря.

Відомо, що поглинаюча здатність оксидів-адсорбентів (тобто плівок) обернено пропорційна температурі. Вивчення впливу адсорбованого ними повітря (як і газів взагалі) на перебіг тертя показало, що у випадку дегазованих у вакуумі поверхневих оксидних шарів металів відмічається підвищення коефіцієнтів тертя (μ). Крім того, встановлено, що чим вище є температура процесу дегазації, тим вищим стає коефіцієнт тертя μ (рис. 14.1).

Загалом можна констатувати, що оксидні шари на поверхнях металів знижують силу тертя за певних умов, зокрема: а) якщо вони дегазовані за високих температур (в т.ч. і у вакуумі); б) якщо вони знаходяться під значним навантаженням. За високих навантажень оксидні шари руйнуються, що супроводжується появою безпосереднього контакту між металами навіть за низьких температур. За високих же температур це явище посилюється, оскільки замість коефіцієнта тертя оксидних шарів проявляється значно вищий коефіцієнт тертя безпосередньо контактуючих металів. На інтенсивність тертя суттєво впливає ще і такий характеристичний чинник металічних пар тертя, як відношення «структура – властивості» оксидних шарів, зокрема їх щільність, отже, і адсорбційна здатність, адгезія.

Вплив температури процесу дегазації поверхневих оксидних шарів пар тертя та їх показного чинника «структура – властивість» залежно від матеріалу поверхонь на коефіцієнт тертя, визначений після охолодження зразків за стандартної температури у вакуумі представлено на рис. 14.1.

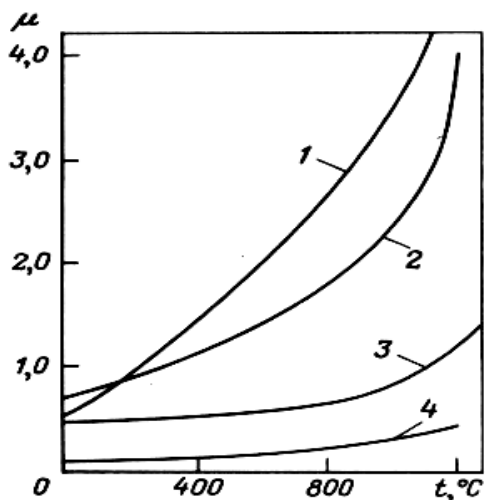


Рис. 14.1. Залежність коефіцієнта тертя μ від температури t процесу дегазації оксидних шарів на різних матеріалах та їх показного чинника «структура – властивість»; значення моментів тертя (розрахунок коефіцієнтів тертя) виміряні після охолодження зразків за умови $t_{\text{станд.}}$ у вакуумі: 1 – нікол; 2 – платина; 3 – титан; 4 – карбід вольфраму.

Хоча закон Кулона і постулює незалежність інтенсивності тертя від швидкості ковзання, проте практикою доведено, що коефіцієнт тертя

знижується в міру підвищення швидкості ковзання (рис. 14.2). Це можна пояснити розм'якшенням поверхні металів (тобто початком їх топлення у точках контакту) за досить високих швидкостей ковзання, яке призводить до частково рідинного тертя.

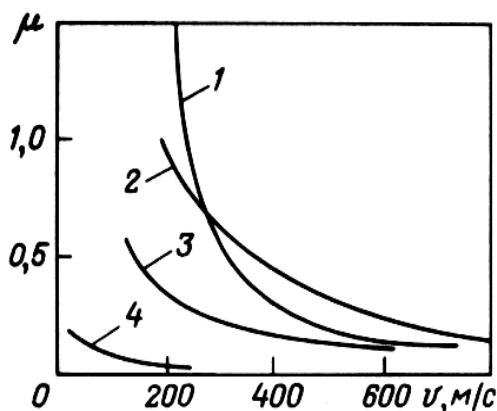


Рис. 14.2. Залежність коефіцієнта тертя μ деяких металів по сталі у вакуумі від швидкості ковзання v : 1 – мідь; 2 – алюміній; 3 – молібден; 4 – бісмут.

6. Серед низки традиційних твердих мастильних матеріалів найбільш поширене використання знайшли графіт і дисульфід молібдену.

Графіт як мастильний матеріал використовується вже понад 150 років. Для розуміння його змащувальних властивостей важливо аналізувати його будову і основні фізико-хімічні характеристики.

Графіт – алотропна модифікація вуглецю, жирна на дотик речовина чорного або сіро-чорного чи голубого (сірого як дикого голуба) кольору. Розрізняють природний мінерал і штучно одержуваний графіт. Кристалічна решітка його – гексагональна, побудована із паралельних базисних площин (шарів) – правильних шестикутників із С-атомів з довжиною (l) С-С зв'язків 0,142 нм, тоді як відстань між площинами 0,335 нм. Кожна з площин (шарів) зміщена відносно двох сусідніх (нижньої і верхньої) в горизонтальному напрямку на 0,142 нм, тобто С-атоми в кожній площині розміщені навпроти центрів шестикутників сусідніх шарів. Графіти містять меншу частину ромбоєдричної та аморфної структури: штучні графіти більшу частку, ніж мінеральні

У відповідності з sp^2 -гібридизацією С-атомних орбіталей С-атоми об'єднуються в макромолекули $C_{2\infty}$, які являють собою нескінченні шари із шестичленних кілець. π -Зв'язок в графіті делокалізований в межах всієї макромолекули, чим і визначається його електропровідність, колір і металічний блиск. Міцність (енергія E) ковалентних sp^2 -зв'язків у площинах макромолекул $E_{C-C} = 716$ кДж/моль, тобто значно більша, ніж енергія між шарами $E_{\text{між площ.}} = 17$ кДж/моль.

Графіт, як діамагнітний матеріал, виявляє високу анізотропію властивостей монокристалів, досить м'який і легко розшаровується, хімічно досить інертний. Густина графіта 2,1-2,5 г/см³. Проте, низький коефіцієнт тертя графіта визначається не лише специфічною кристалічною структурою. Він також пов'язаний з формуванням адсорбованих плівок (особливо водяної пари), які утворюють поверхневий шар зі слабкою когезією. Отже, найбільш сприятливі змащувальні властивості графіту проявляються за присутності вологи. За умов вакууму графіт втрачає свої антифрикційні властивості з причини десорбції конденсованих парів (води, бензолу, амоніяку тощо). Наприклад, коефіцієнти тертя μ графіту у вакуумі $\mu = 0,8$, а знос 0,1 м³/с, тоді як в присутності водяної пари $\mu = 0,18$, а знос $1 \cdot 10^{-4}$ м³/с.

Електронно-мікроскопічні дослідження показують, що в процесі тертя пакети шарів графіта утворюють «ролики» на змащувальній поверхні. Крім впливу глибокого вакууму і високої температури на коефіцієнт тертя, зношування дегазованого графіта знижується ще і за присутності водню, кисню, тощо внаслідок послаблення сил ван дер Валса між площинами решіток. За умови 600 °С графіт зберігає добрі змащувальні властивості особливо за наявності на поверхнях металів оксидних плівок.

Крім функції одного з найпоширеніших твердих мастил, графіт знаходить настільки широке використання, що вже давно сформована ціла галузь спеціального матеріалознавства – графітові матеріали. *Найбільш важливими галузями використання графіту є:* а) самозмащувальні вальниці і кільця електромашин (у вигляді суміші з Al, Mg і Pb під назвою «графаллой»); б) вкладки для вальниць ковзання, втулок поршневих штоків; в) ущільнюючі кільця для смоків (помп) і компресорів; г) як мастило для нагрітих вузлів машин і механізмів; д) як наповнювач полімерів (графітопласти). Крім того, графіт широко використовується в галузях із досить жорсткими умовами експлуатації, зокрема: в металургії; в атомній техніці (реактори) як уповільнювач теплових нейтронів і як конструкторський матеріал; в хімічному машинобудуванні (теплообмінники, трубопроводи, запірні арматура, спеціальні центробіжні смоки тощо; в електрометалургії та електротехніці (електроди, нагрівальні елементи, електроконтакти та ін).

7. Ще одним поширеним варіантом твердих мастил є дисульфід молібдену (MoS₂, молібденіт), який має шарову структуру і кристалізується в гексагональну систему з тригональною симетрією. Він має твердість за шкалою Мооса 1,0-1,5 і вже більше, ніж 50 років, використовується в якості твердого мастила. MoS₂ має високу хімічну інертність і не чутливість до радіоактивного опромінення. У вакуумі він розкладається на Mo⁰ і S_x⁰ за 1100 °С. За високого ступеня очищення MoS₂ є діамагнітним напівпровідником. Під тиском 1200

МПа він стискується до 60 % свого нормального об'єму і знову відновлює свій об'єм після зняття навантаження.

Змашувальна (антифрикційна) дія MoS_2 , так само, як і у графіта, основана на його кристалічній структурі: слабкі зв'язки (сили ван дер Валса) між шарами сульфура дозволяють площинам вільно взаємопереміщуватись, у результаті знижується тертя між контактуючими поверхнями. З іншого боку, йонні зв'язки між Mo^{+4} і S^{-2} надають шарам високу міцність і саме тому вони здатні протистояти продавлюванню з боку мікроступів поверхонь тертя твердих тіл.

Для одержання рівномірної плівки MoS_2 на поверхні метала слід наносити його в інертній атмосфері (N_2 , Ar). Шари сульфура S^{-2} , що утворюють поверхню кристала MoS_2 , виявляють сильну адгезію до поверхні метала. Залежно від прикладених до вузла тертя навантажень, досягається коефіцієнт тертя в межах від 0,04 (за 140 МПа) до 0,02 (за 300 МПа). В присутності води значення μ MoS_2 і знос зростають, причому в перебігу тертя утворюється H_2S , що свідчить про вплив хімічних реакцій на значення μ .

На відміну від графіту, MoS_2 є якісним твердим мастилом навіть у глибокому вакуумі. При взаємодії MoS_2 з киснем він окислюється вже за 20 °С, а за 400 °С і вище на повітрі MoS_2 окиснюється до MoO_3 , що негативно впливає на мастильну здатність та адгезію MoS_2 до поверхні металу. Якщо виключати можливість окиснення всього нанесеного на поверхні MoS_2 , то антифрикційні властивості MoS_2 -покриття зберігаються до 800 °С.

8. Серед інших твердих мастил слід відмітити такі матеріали, які мають шарову структуру, зокрема: нітрид бору (BN), тетраборат натрія ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), йодид свинцю (PbI_2), а також сульфіді важких металів: MoSe_2 , WS_2 , NbS_2 , NbSe_2 . В більшості випадків вони виявляють високу антиокисну і хімічну стабільність, електропровідність; використовуються у вигляді порошоків, суспензій та антифрикційних лакових покриттів. Нітрид бору також досить ефективний, але певною мірою поступається графіту (рис. 14.3).

За умов глибокого вакууму WS_2 за стандартної температури знижує значення μ аналогічно MoS_2 і досягає значення 0,065. Фторований графіт, який використовують у вигляді високодисперсного порошку або у вигляді поліамідного лакового покриття, виявляє кращі змашувальні властивості, ніж власне сам графіт.

9. Досягнення оптимальної ефективності використання твердих мастил залежить від: а) конструкції вузла тертя; б) підготовки контактуючих поверхонь; в) способу нанесення таких мастил на поверхню. У порошковому вигляді MoS_2 ефективніший, ніж графіт. Рівномірне нанесення MoS_2 досягається імпульсами високої частоти. За високих температур тверде мастило наносять

переважно за допомогою газа-носія. Плівки MoS_2 можна також формувати на поверхнях за допомогою ультразвукових хвиль частотою біля 2200 Гц.

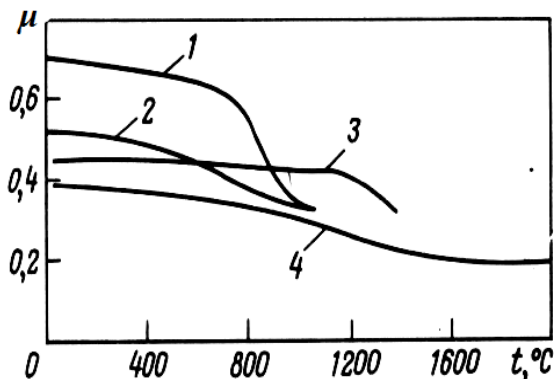


Рис. 14.3. Залежність коефіцієнта тертя μ у вузлі тертя, змащеного нітридом бору і графітом:

1 – плівка нітрида бору на борі; 2 – чистий нітрид бору; 3 – спектроскопічно чистий графіт; 4 – графіт (промисловий зразок).

Завдяки своїй густині ($2,27 \text{ г/см}^3$) і легкості одержання високодисперсної маси графіт утворює стабільну суспензію, в якій може міститися до 10 % мас. твердих частинок. З такої суспензії тверде мастило наносять на контактні поверхні вузла тертя у вигляді колоїдної чи квазіколоїдної дисперсії у рідини-носії. Дисперсійне середовище повинно утримувати в суспензії тверді частинки розміром менше $0,5 \text{ мкм}$, не перешкоджаючи їх осадженню на поверхню металу. Мін-оливи, полігліколі, силоскани і низькокиплячі вуглеводні можна використовувати як рідини-носії, які випаровуючись, залишають на поверхнях плівки. Такі суспензії можна вводити в моторні припрацювальні і трансмісійні оливи, гідравлічні і МОТЗ для обробки металів. Якість низькосортних олив неможливо покращити додаванням до них дисперсних твердих мастил.

Пасти, які містять високі концентрації твердих мастил (20-70 % мас.), використовують у тих випадках, коли нанесення порошків досить трудомістке. Для одержання паст застосовують стійкі до окиснення мін-оливи, поліалкіленгліколі, а також силоскани, зокрема для вузлів тертя, що експлуатуються за жорстких умов. Пасти, що містять MoS_2 і графіт використовують, головним чином, для змащування направляючих важких верстатів, осей локомотивів, високонавантажених вальниць кочення, сферичних з'єднань і шийок колінвалів автомобілів тощо.

10. Ще одною формою використання твердих мастил є антифрикційні лакові покриття – змащувальні плівки на базі синтетичних смол, лаків тощо, в структуру яких, замість наповнювачів, введені дисперсні тверді мастила. Перед нанесенням лакового покриття поверхні підготовлюють різними методами, наприклад:

- а) травленням;
- б) фосфатуванням;

в) бондеризацією;

г) анодуванням з метою покращення адгезії.

Найкращою підготовкою є досягнення критерію поверхні шорсткості $R_t = 4-15$ мкм (R_t – шорсткість за стандартом DIN 4762 і 4767).

Антифрикційні лаки успішно використовують в космічній і авіаційній техніці, електротехніці, автомобілебудуванні в переривистому і реверсивному режимах роботи та за умов високих температур і екстремальних навантажень (військові стандарти США MIL-L-23398, -8937, -81389, -46010). Фрикційні характеристики і термічна стабільність антифрикційних лакових покриттів залежать, головним чином як від зв'язуючого компонента, так і від типу твердого мастила, що проілюстровано даними табл. 14.1.

Таблиця 14.1. Коефіцієнти тертя μ антифрикційних лакових покриттів залежно від природи зв'язуючих компонентів і від типу твердого мастила (лаки нанесені на фосфатовану поверхню)

| Зв'язуючий компонент | Твердий змащувальний матеріал | μ | Зв'язуючий компонент | Твердий змащувальний матеріал | μ |
|----------------------|-------------------------------|-------|----------------------|-------------------------------|-------|
| Фенольні смоли | Нітрид бора | 0,148 | ФВ*-сополімер | MoS ₂ | 0,040 |
| | Йодид калія | 0,088 | ФПВ*-ацетат | MoS ₂ | 0,040 |
| | Графіт | 0,080 | ФПА*-нітрил | MoS ₂ | 0,063 |
| | MoS ₂ | 0,036 | ПВ*-хлорид | MoS ₂ | 0,054 |
| | WS ₂ | 0,034 | Силоксани | MoS ₂ | 0,054 |

*ФВ – фенол-вініловий-; ФПВ – фенол-полі-вініл-; ФПА – фенол-полі-акрило-; ПВ – полі-вініл-

Антифрикційні лакові покриття на базі метил-феніл-силоксанів, наповнені дисперсним MoS₂, мають низькі коефіцієнти тертя (μ) за температур від (-70 °С) до +450 °С. Значення $\mu = 0,04$ за 20 °С такого лакового покриття знижується в міру підвищення температури до 200 °С і далі залишається на рівні $\mu = 0,03$ за умов 300-500 °С, а далі знову зростає до 0,15 за умови 500-600 °С.

11. До твердих мастил відносять і плівки із м'яких металів, нанесених на поверхню металу вузла тертя, що дозволяє знизити інтенсивність зношування та коефіцієнт тертя за рахунок зниження опору зсуву на таких плівках. Наприклад, шар індію товщиною 4 мкм, нанесений на сталеву поверхню, знижує значення μ з 0,35 до 0,04 в міру зростання навантаження (рис. 14.4).

Оскільки підвищення температури знижує опір зсуву м'якого металу, значення μ знижується в міру зростання навантаження (всупереч закону Кулона). Ефективність антифрикційної дії шарів м'якого металу обмежена температурою топлення цього металу, причому плівки з такого металу повинні бути набагато товстішими (біля 0,1 мм), ніж плівки мін-олив.

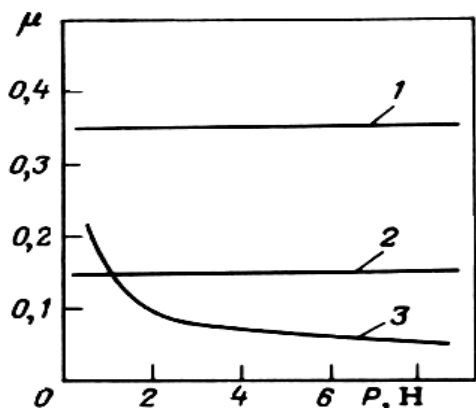


Рис. 14.4. Вплив змашувального середовища вузла тертя і навантаження (P) на антифрикційні властивості коефіцієнта тертя (μ): 1 – сухе тертя інструментальної сталі; 2 – сталь, змащена індустріальною оливою; 3 – шар індію (4·кмм), що нанесений на сталь.

Білі метали та стопи на основі міді (зокрема спижи) широко використовують в якості металічних покриттів вузлів тертя. Наносять такі метали на поверхню металу вузла тертя різними методами, зокрема йонним плакіруванням у вакуумі атомами металів; омідненням, зварюванням, спіканням тощо. Відомими у техніці є антифрикційні стопи, зокрема на основі плюмбуму – так звані баббіти, вальниці із свинцевистих спижив тощо.

12. Самозмашувальні деталі, що одержані спіканням із низки металів (Ta, Co/Ag, Ga/In, Ni, Ni/Cr в якості матриць), характеризуються високою міцністю і витримують високі температури, відповідно до вирішення конкретних завдань. Сама висока навантажувальна (несуча) здатність досягається в інтервалі 260-400 °С. Крім того, вони здатні витримувати реверсні, статичні, динамічні і вібраційні навантаження.

Спеціальні тверді мастила для використання за температур в інтервалі 540-820 °С одержують методом просочування нікель-хромових стопів евтектичною сумішшю, яка складається з 38 % мас. CaF_2 і 62 % мас. BaF_2 , у вакуумі. Нижче 480 °С коефіцієнт тертя може зростати аж до 0,40.

13. Ще одним типом твердих змашувальних матеріалів є самозмашувальні матеріали, з яких наприклад, одержують довговічні ковзні шари на поверхнях самозмашувальних деталей. Їх виготовляють на основі композиційних матеріалів із підібраних металічних чи/і полімерних порошоків шляхом змішування, формування, пресування під високим тиском за певних температур, а потім спікання в спеціальних печах, або методом просочування у

вакуумі, або методом екструзії. Як матрицю зазвичай використовують такі полімери як поліаміди, полііміди, поліфенілхіноксаліни, поліоксадіазоли, полібензімідозоли, але частіше всього політетрафторетилен (ПТФЕ або тефлон). Їм може бути придана форма корпусу або стрічки для сферичних радіальних вальниць чи сепаратора для вальниць кочення. Для надання певної міцності і термічної стійкості таких самозмащувальних композитів до їх складу вводять наповнювачі, наприклад, скляні, вуглецеві, базальтові чи керамічні волокна, а також порошки MoS_2 , графіту, Cu , Pb , Ni , Co . Такі матеріали виявляють високі хімічну і термічну стабільність та діелектричні властивості. До недоліків їх відносять низьку теплопровідність і високий коефіцієнт термічного розширення.

Виключно важливим типом твердих самозмащуючих матеріалів є полімерні композитні матеріали і зокрема пластмаси, антифрикційні характеристики яких залежать від їх хімічної природи (чинника «будова – властивості»), так і від матеріалу контртіла пари тертя. Часто деталі покривають тим чи іншим полімером методами вихрового спікання чи розпилення. Обов'язковою умовою процесу покривання полімером є термостійкість деталі, на яку наноситься полімер (термостійкість сягає 250-300 °C).

Коефіцієнти тертя (μ) більшості полімерів (пластмас) є співставними з коефіцієнтами тертя більшості металів. Але політетрафторетилен (ПТФЕ, тефлон) і поліетилен мають значно нижчі значення μ (табл. 14.2). Причому, зміна температури майже не чинить впливу на фрикційні характеристики полімерів (пластмас).

Таблиця 14.2. Коефіцієнти тертя (μ) різних полімерів

| Полімер | Пари тертя у вузлах тертя | | |
|---------------------|---------------------------|------------------|-------------------|
| | полімер по полімеру | полімер по сталі | сталь по полімеру |
| Політетрафторетилен | 0,04 | 0,04 | 0,10 |
| Поліетилен | 0,10 | 0,15 | 0,20 |
| Полістирол | 0,50 | 0,30 | 0,35 |
| Поліметакрилат | 0,80 | 0,50 | 0,45 |

Значення μ тефлону настільки низьке, що ніяких додаткових змащувальних матеріалів додавати до нього часто непотрібно. Механічні властивості і фрикційні характеристики цього полімеру зберігаються до 310 °C. Тефлон особливо придатний в якості конструкційного матеріалу для машин і механізмів харчової і текстильної галузей завдяки його повній інертності і

нешкідливості, а також в хімічній промисловості, де використання рідких змащувальних матеріалів неможливо. Тефлон вводять в антифрикційні лаки замість MoS_2 і графіта.

Використання тефлону в якості матеріалу для виготовлення вальниць обмежено із-за його недостатньої механічної міцності (14 МПа). Тефлонові волокна можуть використовуватись для виготовлення радіальних вальниць, як таких, що не потребують додаткового змащування. Високодисперсні частинки тефлону можна «втискувати» у пористі метали з одержанням композиційних вальниць з одноразовим змащуванням. Додавання MoS_2 , графіту чи металічного порошку (міді, спижів, свинцю тощо) покращує антифрикційні характеристики полімерів і збільшує їх твердість.

Полімерні тканини, а також синтетичні, вуглецеві чи скляні волокна або суміші цих волокон з полімерами, просочені тефлоном з допомогою зв'язуючих, за відповідного тиску можуть бути спресовані у форму стрічки товщиною 0,25-0,50 мм і бути нанесеними на металічні чи неметалічні поверхні для шліфування чи хонінгування. Ці матеріали мають високу довговічність (за умови допустимого абразивного зносу до 0,13 мм), низькі коефіцієнти тертя в межах 0,03-0,07 за температури 20-150 °С. Вони витримують високі навантаження за умов реверсивного руху і за температури до 150 °С.

Етиленоксидні смоли, полі-етери-естери, фенопласти і полісилоксани також придатні до використання в якості антифрикційних матеріалів і наповнювачів. Для покращення функціональних властивостей вони використовуються в сумішах з MoS_2 , графітом чи металічними порошками. Поверхневі плівки на металоріжучих інструментах дозволяють знизити тертя і, як наслідок, зменшити зусилля в процесі різання та зношення інструмента під час обробки металів різанням.

14. До твердих мастильних матеріалів («мастил») можна умовно віднести і хімічні покриття, які ведуть себе у вузлах тертя аналогічно м'яким металічним покриттям, але поверхня при цьому складається не із металу, а із солей металів. Наприклад, бондеризація (фосфатування) вуглецевистих низьколегованих сталей створює тонкий, мікрокристалічний, міцно, адгезійно зв'язаний з поверхнею металу шар фосфатів, стійких до 500 °С, що знижує коефіцієнт тертя та небезпеку задири в період припрацювання. Змащувальна дія шару покриття товщиною 2-5 мкм основана на нижчому у порівнянні з металом опорі зсуву.

Мікроскопічна структура покриття покращує адгезію шару на поверхні металу. В процесах фосфатування зануренням виробу у розчин фосфатів Fe, Mn, Zn (концентрату солей «мажеф»), нагрітий до 90-100 °С одержують первинні покриття з фосфатів цинку, феруму і мангану на поверхнях заліза і

сталей. Поєднання фосфатів Fe і Mn є особливо сприятливими для припрацьовування пар тертя ковзання, коли має місце вирівнювання шорстких поверхонь, а знос метала невеликий.

Фосфатування використовують і при волочінні дроту з метою запобігання заїдань. Хоча фосфатні шари і виявляють недостатню адгезію з алюмінієвим і магнієвим, все ж таки можна покращити адгезію за рахунок попереднього оброблення цих металів розчином хромату, що містить йони флуора. Плівки товщиною 1 мкм знижують тертя і зношування.

Розділ 15

ГІДРАВЛІЧНІ РІДИНИ

15.1. Загальна характеристика

1. Рідини, які використовуються як робочі середовища у спеціальних пристроях – гідравлічних системах різних функціональних призначень і конструкцій, зокрема амортизаторах та гальмівних пристроях, які призначені для передавання енергії з метою зміни напрямку руху робочих механізмів, а також сигналів управління та тиску, переключення навантажень, управління гальмівними системами, гасіння вібрації тощо називаються гідравлічними. Серед них розрізняють:

- 1) гідравлічні оливи для гідрокінетичного передавання енергії;
- 2) гідравлічні рідини для гідростатичного передавання енергії;
- 3) амортизаційні рідини для систем гасіння вібрації;
- 4) гальмівні рідини для управління гальмівними системами.

За умовами експлуатації розрізняють гідравлічні системи: стаціонарні і рухомі, такі що працюють у закритих приміщеннях і на відкритому повітрі, в станочному парку, приладах, транспортних засобах (будівельних, агропромислових, вантажних автомобілях, авіації) тощо.

Такі надзвичайно широкі сфери використання і відповідно межі умов експлуатації вимагають виробництва і використання різних за техніко-економічними і за екологічними показниками та за функціональними властивостями рідин.

2. Головними функціональними властивостями гідравлічних рідин є:

- 1) в'язкість за різних температур експлуатації, в першу чергу, запуску гідравлічних пристроїв, а також в'язкісно-температурна залежність, яка відповідає умовам експлуатації;
- 2) стискаємість;
- 3) стабільність до напруги зсуву (у випадку нен'ютоновських рідин);
- 4) висока температура спалаху;
- 5) легка біорозкладаємість, нетоксичність;
- 6) сумісність з металами і матеріалами ущільнень;
- 7) низьке спінювання.

3. В більшості випадків гідравлічні рідини є композиційними системами, оптимізованими за складом і властивостями. Основою таких традиційних рідин частіше всього є мінеральні оливи, рідше – синтетичні оливи або технічні рідини певної в'язкості.

4. В основу класифікації гідравлічних рідин покладена властивість займистості, за якою їх ділять на дві групи: а) з нормальною займистістю; б) з низькою займистістю. Крім того, в кожній групі виділяють підгрупи: в першій – за складом і властивостями; а в другій – лише за складом. Відповідно до стандарту ISO 6743/4 в класифікації прийняті такі символи і кодові позначення:

1) H – символ родини гідравлічних рідин:

HH – неінгібітовані очищені мінеральні оливи, аналогічні тим, що відповідають стандарту DIN 51 517, ч. 1;

HL – очищені мінеральні оливи з антиокисними і антикорозійними властивостями, аналогічні тим, що відповідають стандарту DIN 51 524, ч. 1;

HM – оливи HL з покращеними протизношувальними властивостями, аналогічні тим, що відповідають стандарту DIN 51 524, ч. 1;

HR – оливи HL з присадками, що покращують індекс в'язкості;

HV – оливи HM з присадками, що покращують індекс в'язкості;

HG – оливи HM з антискачковими властивостями;

HS – синтетичні рідини з неспецифічними вогнетривкими властивостями.

2) HF – символ позначення вогнетривких рідин з додаванням буквених (літерних) позначень окремих типів:

HFAE – емульсії типу «олива у воді» або водні розчини, які містять максимум 20 % мас. горючого матеріалу;

HFA – розчини хімічних сполук у воді, що містять мінімум 80 % води;

HFB – емульсії типу «вода в оливі», що містять максимум 25 % горючих матеріалів;

HFC – водні розчини із в'язкісними (полімерними) присадками, що містять мінімум 35 % води.

3) HFD – вогнетривкі неводні розчини, які поділяються на такі типи:

HFDR – рідини HFD на основі етерів фосфорної кислоти;

HFD – рідини HFD на основі галогенвмісних сполук;

HFDT – суміші HFDF і HFD.

5. Критерії вибору гідравлічної рідини визначаються її функціональними властивостями та умовами експлуатації системи: температурних меж роботи, характеристик конструкції системи та її функціонального типу, типу, вимог стосовно інтенсивності зношування та втрат з причини протікань в ущільненнях тощо. В'язкість рідин не повинна бути нижче певного рівня, щоби звести до мінімуму втрати із-за протікань та забезпечити адекватне змащування смока та деталей системи, що труться. Залежність в'язкості рідини від температури повинна бути щонайменшою. Гідравлічні рідини повинні бути практично нестискаємими, що обумовлено необхідністю швидкого і точного реагування системи на зміну тиску в ній.

Проте певний рівень стискаємості може бути вигідним, оскільки за таких умов буде «гальмуватися кидок» тиску, що виникає під час переключення системи, забезпечуючи плавність її роботи. Для систем, у яких не уникнути певних втрат рідин із-за неминучих протікань слід вибирати нетоксичні рідини з достатнім рівнем біорозкладаємості, щоб забезпечити необхідний рівень екобезпеки середовища, особливо у таких галузях, як харчові, фармацевтичні, текстильні тощо виробництва.

6. Гідравлічні рідини на основі мінеральних олів (гідравлічні оливи) виробляють здебільшого з використанням очищених фракцій парафіністої сировини із задовільними в'язкісно-температурними характеристиками. Проте з метою досягнення хороших низько-температурних властивостей (низької температури каламутності чи застигання) використовують очищені оливи нафтового складу. Традиційні гідравлічні оливи містять присадки, які відповідають вимогам стосовно антиокисної стабільності, стійкості до корозії та зносу. Присадки, які покращують індекс в'язкості (ІВ) гідравлічних олів, повинні виявляти високу стабільність до деструкції для тривалого збереження механічних властивостей олів.

Робоча температура типових гідравлічних систем за умов низького чи середнього тиску на 40-50 °С вище температури навколишнього середовища. В'язкість, яка за цієї температури дорівнює 13-16 мм²/с, не повинна знижуватись нижче 10 мм²/с, що дозволяє запобігти швидкому зношуванню поверхонь гідравлічної системи. В системах з високим тиском (> 40 МПа) робочі температури приблизно на 10 °С вище, ніж у системах з низьким тиском. Для систем з високим тиском рекомендована робоча в'язкість повинна бути в межах 25 мм²/с. Максимальна в'язкість оливи обумовлена температурою пуску гідравлічної системи після тривалої зупинки та типом «службового» смоку (табл. 15.1).

Таблиця 15.1. Максимальні значення в'язкості (v_{\max}) гідравлічних олів за умов її пуску для різних типів смоків (помп)

| Тип смоку | Значення v_{\max} за умов пуску, мм ² /с |
|-------------|---|
| Шестеренний | ≈ 2000 |
| Поршневий | ≈ 1000 |
| Крильчатий | 500-700 |

В'язкості гідравлічних олів різних класів в'язкості ISO і з різними в'язкісно-температурними характеристиками за умов пуску систем показані в табл. 15.2. Оливи з ІВ у межах 100 мають в'язкісно-температурні властивості товарних гідравлічних олів. Допускається, що температури каламутнення і

застигання олив, представлених в табл. 15.2, не перевершують температурних меж, розрахованих для в'язкостей 1000, 2000 і 500 мм²/с. Практика експлуатації гідравлічних олив показала, що більшість випадків їх використання може бути охоплено класами в'язкості ISO VG 15, 32 і 46 і що оливи з більш високим ІВ чинять особливо сприятливий вплив на пускові характеристики гідравлічних систем. Якщо ж в'язкісно-температурні характеристики оливи не можуть задовольнити всіх функціональних вимог, особливо щодо в'язкості під час пуску, тоді високов'язку оливу використовують для забезпечення робочої в'язкості за умови її обережного нагрівання до досягнення належної в'язкості під час пуску. Альтернативою цьому є використання вартісних спеціальних олив з хорошими в'язкісно-температурними характеристиками.

Таблиця 15.2. Температурні межі використання гідравлічних олив різних класів в'язкості з індексом в'язкості 100 і 150, виходячи із вимог гідравлічних систем (°C)

| Клас ISO* | Індекс в'язкості (ІВ) | Максимальна в'язкість (v _{max}) під час пуску**, мм ² /с | | | Робоча в'язкість (v _{роб.}), мм ² /с | | v _{max} допустима***, 10 мм ² /с |
|-----------|-----------------------|---|-----------|---------|---|----------|--|
| | | 2000 | 1000 | 500 | 25 | 15 | |
| 15 | 100 | -34,5±2 | -28,5±2 | -21,5±2 | 26,5±3 | 40±3 | 52,5±3 |
| | 150 | -41±2 | -34,5±2 | -27±2,5 | 25±3 | 40±3 | 53±3,5 |
| 32 | 100 | -19,5±2 | -13±2 | -7±2 | 46±2,5 | 60,5±2,5 | 74±2,5 |
| | 150 | -25,5±2 | -18,5±1,5 | -10±2 | 47±3 | 63±3 | 78±3,5 |
| 46 | 100 | -13,5±1,5 | -6,5±1,5 | -1,5±2 | 54,5±2,5 | 69,5±2, | 83,5±2,5 |
| | 150 | -20±1,5 | -12±1,5 | -3,5±2 | 56,5±3 | 74±3 | 90±3,5 |
| 68 | 100 | -7,5±1,5 | 0±1,5 | 8±1,5 | 64±2,5 | 79,5±2,5 | 94,5±2,5 |
| | 150 | -14±1,5 | -6±1,5 | 3,5±1,5 | 67,5±3 | 86±3 | 103±3,5 |

*З відхиленням в'язкості ±10 %. **Для олив з ньютоновськими характеристиками за низької температури і низькими температурами каламутнення і застигання; ці значення температурних меж допустимі для вищих і нижчих класів в'язкості ISO. ***Для випадків роботи без зношування допускається використання олив в'язкості вище 10 мм²/с.

Хоча мінеральні оливи під дією тиску зменшують свій об'єм і збільшують в'язкість, проте за умови 60-80 °C і тиску нижче 20 МПа в'язкість оливи зростає мало і практично однаково для парафінових і для нафтових олив. За більш високих тисів в'язкість нафтових олив зростає різкіше, ніж парафінових (рис. 15.1).

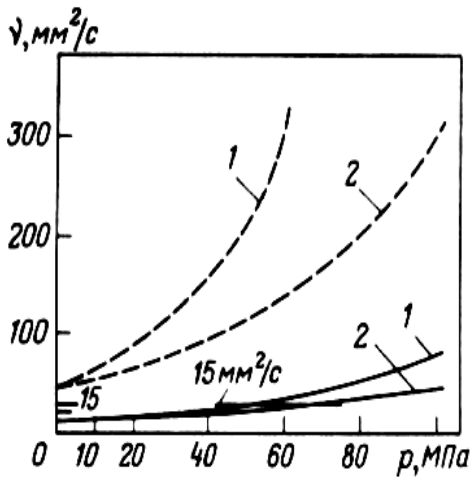


Рис. 15.1. Залежність в'язкості ν гідравлічних олиव групи ISO VG 46 різного походження за 40 °C (-----) і 80 °C (————) від тиску p : 1 – нафтенова олива; 2 – парафінова олива.

7. Відомо, що мінеральні (а отже і гідравлічні) оливи характеризуються феноменом стискаємості, який залежить від тиску і температури. Більшість промислових гідравлічних систем працюють за умов тиску нижче 40 МПа. Стискаємість оцінюється коефіцієнтом стискаємості β (Па)⁻¹, згідно рівнянню:

$$\beta = (dV / dP)_T \quad (15.1)$$

або модулем пружності (M , Па) за умов стискання:

$$M = 1 / \beta, \quad (15.2)$$

де V – об'єм, P – тиск; причому величина (dV / dP) – відображає інтенсивність зменшення об'єму під дією тиску (відомо, що мінеральні оливи зменшують свій об'єм і збільшують в'язкість під тиском) .

У випадку адіабатичного стискання оливи характеризуються коефіцієнтом адіабатичної стискаємості (β_a) за умов тиску меншого за 40 МПа. Причому залежність цього коефіцієнту від температури показана на рис. 15.2.

Зміна об'єму ΔV_p виходячи з певного початкового об'єма $V_{\text{поч.}}$ за умов тиску P_x розраховується з рівняння (1) за значенням коефіцієнта β вибраного для даного тиску $P_{\text{поч.}}$ і температури:

$$\Delta V_p = V_{\text{поч.}} \beta (P_x - P_{\text{поч.}}) \quad (15.3)$$

У випадку ізотермічного стискання об'єм зменшується у 1,5 рази і більше у порівнянні з адіабатичним: за тисків $P < 100$ МПа при 20 °C V зменшується на 0,5 % на кожні 10 МПа, а при 80 °C – на 0,7 %. За більш високих тисків зменшення об'єму на кожні 10 МПа значно менше. Зменшення об'єму, визване стисканням, пов'язане із зростанням густини гідравлічних рідин (рис. 15.3). Густина за даного тиску d_p розраховується за формулою:

$$d_p = d / (100 - \Delta V_p) \quad (15.4)$$

Зростання густини є важливим чинником для гідрокінетичних систем, оскільки він сприяє підвищенню ефективності їх використання.

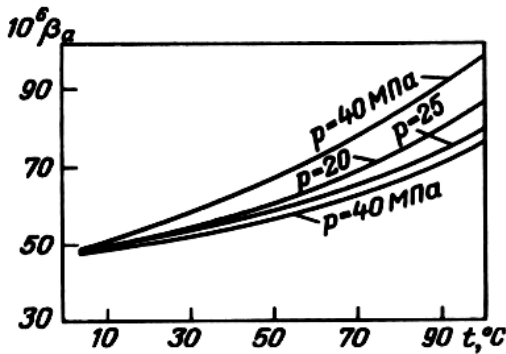


Рис. 15.2. Залежність коефіцієнта адиабатичної стискаємості β_a від температури t і тиску p (мінеральна олива з $IV \approx 100$).

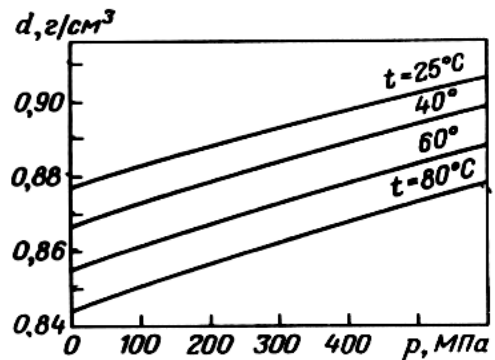


Рис. 15.3. Залежність густини гідравлічної рідини (ISO VG 46) від тиску P і температури t .

8. Ще одним функціональним фактором є розчинність газів (у першу чергу повітря) в мінеральних оливах. Більшість газів досить добре розчиняється в них і може негативно впливати на їх властивості. Об'єм розчиненого газу V_{Γ} в оливі $V_{ол}$ пропорційний тиску P і коефіцієнту розчинності α (коефіцієнту Бунзена):

$$V_{\Gamma} = V_{ол} \cdot \alpha \cdot P \quad (15.5)$$

Коефіцієнти α для різних газів за умов температур в інтервалі 0-100 °C представлені в табл.15.3 ; вони дійсні до $P \approx 30$ МПа. За більш високих тисків розчинність газів знижується. Як видно з табл. 15.3 , значення α для повітря за умов $P_{атм.}$ і температури до 100 °C приблизно однакові і не залежать від температури.

Проте, за більш високих тисків і за умови надлишку повітря (несправність смоку) кількість розчиненого в оливі повітря значно зростає.

Поки повітря залишається розчиненим під тиском, воно не заважає роботі гідравлічної системи; але з падінням тиску повітря починає виділятися, утворюючи в системі піну або пухирці (в оливопроводах і зазорах). Швидко і значне падіння тиску може вивести систему з ладу.

За умов нового зростання тиску бульбашки газу розчиняються в оливі повільно, що може сприяти нагріванню оливи, визваному адиабатичним стисканням. Зростання температури, як і збільшення вмісту кисню

прискорюють окиснення оливи. Крім того, зростання густини оливи провокує пониження питомої теплоємності її (c_p).

Таблиця 15.3. Розчинність різних газів у мінеральних оливах середньої в'язкості

| Газ | Коефіцієнт α^* за температури: | | |
|-----------------|---------------------------------------|-------|--------|
| | 0 °C | 50 °C | 100 °C |
| Повітря | 0,092 | 0,091 | 0,091 |
| Кисень | 0,150 | 0,137 | 0,130 |
| Азот | 0,081 | 0,088 | 0,090 |
| Водень | 0,047 | 0,053 | 0,067 |
| Діоксид вуглецю | 1,00 | - | - |

* В малов'язких оливах коефіцієнт α вище

9. Для систем, які вимагають покращених антиокисних і протизношувальних властивостей, слід надавати перевагу гідравлічним оливам, що відповідають вимогам стандарту DIN 51 524, ч.1, яким регламентується низка таких показників як: деаеруємість, деемульгуємість, сумісність з еластомерами, вміст інгібіторів окиснення, антикорозійні та за необхідності інші присадки (табл. 15.4). Якщо, крім перелічених показників, необхідно забезпечити і протизношувальні властивості (в першу чергу для смоків) рекомендують використовувати оливи типу HLP згідно стандарту DIN 51 524, ч.2 (табл. 15.4).

Таблиця 15.4. Вимоги до гідравлічних олив згідно стандарту DIN 51 524, ч.1

| Показник | Вимоги | | | | | | Метод випробування за DIN |
|---|--------|-------|-------|-------|-------|--------|---------------------------|
| | HL-10 | HL-22 | HL-32 | HL-46 | HL-68 | HL-100 | |
| I. Категорія HL Клас в'язкості ISO за DIN 51 519 | VG-10 | VG-22 | VG-32 | VG-46 | VG-68 | VG-100 | |
| В'язкість, мм ² /с, за: | | | | | | | |
| • -20 °C, макс. | 600 | - | - | - | - | - | 51 550 |
| • 0 °C, макс. | 90 | 230 | 120 | 180 | 1400 | 2560 | 51 562ч. |
| • 40 °C | 10 | 22 | 32 | 46 | 68 | 100 | 1 |
| • 100 °C, мін. | 2,4 | 4,1 | 6,1 | 7,8 | 9,9 | - | 51 569 51 597 |
| Температура застигання, °C, не вище | -30 | -21 | -18 | -15 | -12 | -12 | ISO 3016 |

Продовження табл. 15.4

| | | | | | | | |
|---|---|-----|--------|-----|------------|-----|-----------------|
| Температура спалаху, °С, вище | 125 | 165 | 175 | 185 | 195 | 205 | 51 376 51592 |
| Вміст води, г/100 г | Нижче межі кількісного визначення | | | | | | ISO 3733 |
| Антикорозійність по відношенню до сталі | Ступінь корозії O – A | | | | | | 51 585 |
| Корозія міді, макс. | Ступінь корозії 2 – 100 A3 | | | | | | 51759 |
| Деаеруємість за 50 °С | - | 5 | - | - | 10 | - | 51381 |
| Піноутворюваність, мл (метод В) | Межі норм на стадії розробки | | | | | | 51 566 |
| Деемульгуємість* за 54 °С | 30 | - | - | 40 | - | 60 | 51 599 |
| Антиокисні властивості* зростання КЧ після 1000 год., мг КОН/г, макс. | - | - | 2,0*** | - | - | - | 51 587 |
| II. Категорія HLP | Вимоги до №№ 1-10 такі ж як і для HL; до №№ 12-14 – додаткові вимоги | | | | | | |
| Антиокисні властивості** | Встановлюється постачальником | | | | | | |
| Випробування на стенді FZG*** •ступінь навантаження до задиру •інтенсивність зношування, мг/(кВт·год.), макс. | | | | | 10 0,27 | | 51 354, ч. 2 |
| Сумісність з матеріалами ущільнень визначається з гумою марки SRE-NR1 | | | | | | | 53 538, ч.1 |
| *Межі значень недійсні для олів з мийними властивостями. **Випробування проводять лише для окремих марок олів. ***Для груп ISO 10 і ISO 22 випробування проводять лише після внесення відповідних присадок (подібно групам ISO VG 32 – ISO VG-100 | | | | | | | |

Для гідравлічних систем, які працюють за екстремальних умов (авіація, морські судна, підйнятно-транспортна техніка, низькі температури на відкритому повітрі, верстати з гідроуправлінням) необхідні оливи з високим або надвисоким індексом в'язкості (ІВ). Типові значення, що наведені в табл. 15.4, показують, що оливи з ІВ вище 150 виявляють явні переваги у порівнянні

з оливами з $IV \approx 100$. В міру підвищення IV температурна залежність в'язкості в ділянці робочих температур стає меншою, що буває важливим для систем з гідравлічним управлінням. Сприятливий вплив високих значень IV може виявлятися лише за відповідних низькотемпературних властивостей базових олив та за умови відсутності сильного згущування олив на холоді.

15.2. Оливи для гідравлічних амортизаторів

Гідравлічні системи транспортних засобів, техніки і устаткування та пристрої, що конструктивно реалізують їх, які здатні значно зменшувати вібрації, перетворюючи її в енергію у формі тепла, та реалізовувати демпфуючий ефект називають гідравлічними амортизаторами. Функція гідравлічної оливи одна і та ж у різних варіантах конструкцій амортизаторів (одно- чи дво-камерних). Різні вимоги до олив стосуються головним чином в'язкості, в'язко-температурних і протизношувальних властивостей. В конструкції амортизатора олива поступає під тиском через вузькі канали від камери навантаження до компенсаторної камери. При цьому залежно від навантаження температура оливи зростає до 60-100 °С, а в деяких випадках і до 150 °С. Це тепло відводиться потоком повітря під час руху транспортного засобу. З іншого боку, амортизатори повинні зберігати працездатність і за низьких температур навколишнього середовища, що вимагає використання малов'язких олив з хорошими низькотемпературними властивостями. Типові вимоги до олив для амортизаторів представлені в табл. 15.5.

Низькотемпературні властивості таких олив досягаються у випадку використання нафтових олив з низькою $t_{заст}$. Вязкісно-температурні характеристики олив покращують за рахунок відповідних присадок, які підвищують IV . Стабільність до напруг зсуву, які зазнають оливи у зворотних оливопроводах амортизаторів, досягаються за рахунок використання спеціальних полімерних присадок. Високі робочі температури обумовлюють необхідність використання інгібіторів окиснення. Для зниження зносу до олив додають фосфоровмісні присадки.

15.3. Технічні рідини для гальм

15.3.1. Властивості гальмівних рідин

1. Основна частина світового виробництва гальмівних рідин представлена сумішами полігліколевих естерів і полігліколей з антиоксидантними і антикорозійними присадками. У спеціальних випадках використовують малов'язкі силкоксанові оливи з високими в'язкісно-температурними характеристиками, або окремі фракції мінеральних олив, які крім звичайних присадок містять в'язкісні полімери.

2. Гальмівні рідини повинні задовільняти низьці вимог:

- 1) мати достатньо малу в'язкість і хорошу плинність за низьких температур;
- 2) не повинні утворювати пухирців за зростаючої температури;
- 3) мати високі термічну і окисну властивості;
- 4) суміщуватись з металами і еластомерами;
- 5) змішуватись з водою за будь-якої температури без зміни експлуатаційних характеристик гальмівної системи.

Таблиця 15.5. Основні вимоги до оливок для амортизаторів

| Властивості | Тип А | Тип В | Тип С |
|---|-------------------------|-------------------------|------------------------|
| Густина за 15 °С, г/см ³ | 0,87 | 0,87 | 0,86 |
| В'язкість, мм ² /с за: <ul style="list-style-type: none">• -40 °С• +40 °С• +100 °С | ≈ 2500 ≈ 10 ≈ 2,5 | ≈ 5000 ≈ 15 ≈ 3,5 | ≈ 250 ≈ 10 ≈ 3,8 |
| Індекс вязкості | ≥ 90 | ≥ 130 | ≈ 300 |
| Температура, °С <ul style="list-style-type: none">• застигання• спалаху | -50 ≈ 145 | -50 ≈ 100 | -50 ≈ 100 |
| Антикорозійні властивості | + | + | + |
| Протизношувальні властивості | + | + | + |
| Стабільність до напруги зсуву | + | + | + |
| Витрати на випаровування | + | - | + |
| Схильність до піноутворення | + | + | + |

(+) – задовольняють вимогам; (-) – не задовольняють вимогам.

3. Властивості гальмівних рідин на основі полігліколей регламентуються різними специфікаціями: SAE J1702f/Arctic, SAE 1703, J AN 80, DOT 3, DOT 4, DOT 5, ISO 4925, які аналогічні одна одній і розрізняються лише значеннями: а) низькотемпературної в'язкості ($\nu_{-40,-55}$), б) мінімальної температури кипіння свіжої гальмівної рідини ($t_{\text{кип.мін.}}$, згідно ASTM D 1120); в) температури кипіння рідини після її зволоження ($t_{\text{кип.звол.}}$) (табл. 15.6). Ефективне гальмування забезпечується за звичай лише рідинами з в'язкістю до 800-1000 мм²/с.

4. Зростання вмісту вологи у гальмівній рідині за рахунок гігроскопічності полігліколей складає 2 % мас. у рік, що призводить до зростання низькотемпературної в'язкості (рис. 15.4), так само, як і падіння температури кипіння (рис. 15.5). Зростаючий вміст вологи в рідині підвищує: а)

з одного боку, рівень агресивного впливу на метал (тому з міркувань безпеки рекомендується щорічна заміна гальмівної рідини); б) а з іншого – тенденцію до утворення парових пробок за рахунок утворення пухирів.

Таблиця 15.6. Вимоги різних специфікацій до в'язкості і температур кипіння полігліколевих гальмівних рідин

| Показник | SAE 1702.1 арктична | SAE 1703 | DOT*3 | DOT*4 | ISO 4925 |
|--|---------------------|----------|-------|-------|----------|
| В'язкість, мм ² /с, макс. за: | | | | | |
| • -55 °C | 1500 | - | - | - | - |
| • -40 °C | - | 1800 | 1500 | 1800 | 1500 |
| Температура кипіння, (t _{кип}) °C, мін.: | | | | | |
| за ASTM D 1120 (свіжа гальмівна рідина) | 150 | 205 | 205 | 230 | 205 |
| за ISO 4925 («зволожена гальмівна рідина») | - | - | 140 | 155 | 140 |

* DOT – Міністерство транспорту США

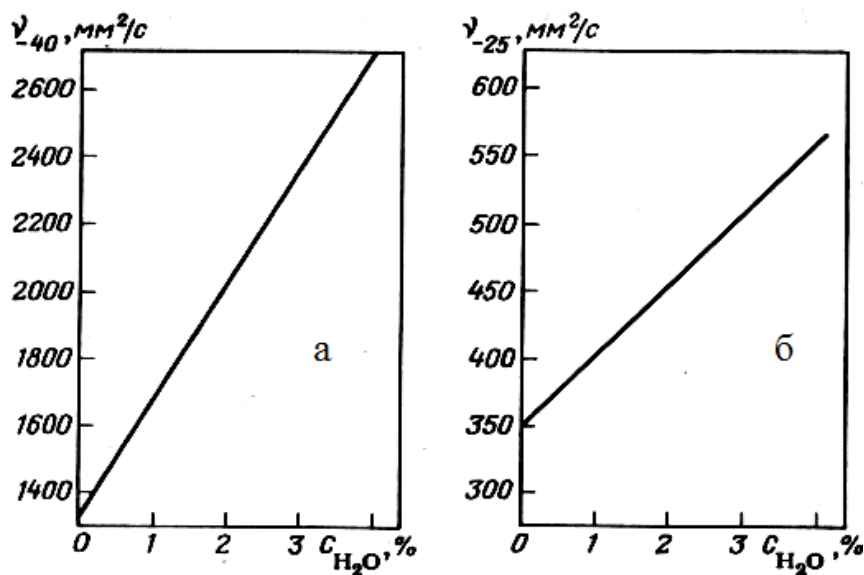


Рис. 15.4. Вплив вмісту води ($C_{\text{води}}$) у полігліколевих гальмівних рідинах (DOT3) на зміну в'язкості ν за: а) -40 °C і б) -25 °C.

Найбільш сприятливі характеристики виявляють силіконові оливи, зокрема: хімічну нейтральність, хорошу окисну стабільність, сумісність з еластомерами тощо. Тому їх рекомендують використовувати в низці випадків відповідно до вимог. Для кожної системи призначена лише одна спеціального складу і властивостей гальмівна рідина, добре суміщувана з еластомерами і металами конструкцій.

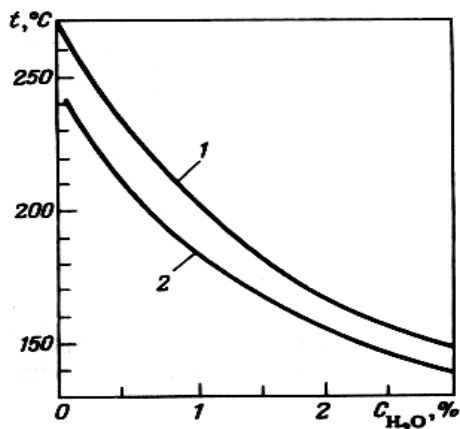


Рис. 15.5. Вплив вмісту води (C_{H_2O}) на температуру кипіння полігліколевих гальмівних рідин (DOT 3) та на утворення парових пробки: 1 – температура кипіння (ASTM D 1120); 2 – парові пробки.

15.3.2. Асортимент і функціональні властивості гідравлічних рідин

1. Малов'язкі рідини для гідравлічних систем мобільної техніки

характеризуються низкою властивостей:

- 1) В'язкість ν , мм²/с : за 50°C (не менше) від 3,6 до 14;
за -50°C (-40°C) (не більше) від 300 до 1500;
- 2) Температура, °C:
 - а) спалаху ($t_{спал}$) у відкритому тиглі, не нижче: від 34 до 165;
 - б) застигання ($t_{затиг}$) не вище: - 60 ÷ 70;
- 3) Кислотне число (КЧ), мг КОН/г : від 0,02 до 0,4 -0,7;
- 4) Густина d за 20°C, кг/м³, не більше: від 840 до 870;
- 5) Стійкість до окислення за показниками після випробувань:
 - а) ν_{50} , мм²/с в межах $\approx 10,0$;
 - б) зміна кислотного числа, мг КОН/г, не більше 0,08 – 0,15;
 - в) вміст осаду, % не > 0,01 ÷ 0,05;
- 6) Випробування на корозію (3 год, 100 °C) на платівках різних металів Me – витримують;
- 7) Зміна маси гуми після дії оливи (72 год, 80 °C), % - в межах 3,0-7,5.

Традиційний асортимент таких рідин: МГЕ-4А, МГЕ-10А, АМГ-10, ЛЗ-МГ-2, РМ, РМЦ, ЛЗ-ГА-1, ВМГЗ, ГТ-50.

2. Середньов'язкісні гідравлічні рідини та їх характеристичні властивості.

- | | |
|---|-----------------------|
| 1) ν_{50} , мм ² /с, в межах від | 12-14 до 18,5 – 20,5; |
| 2) ν_{40} , мм ² /с, в межах | 13000 – 14000; |
| 3) КЧ, мг КОН/г, не більше | 0,07 ÷ 0,50; |
| 4) d_{20} , кг/м ³ , в межах | 880 - 905; |
| 5) $t_{сп}$, °С у відкритому тиглі, в межах | 135 – 165; |
| 6) $t_{заст.}$, °С, не вище | - 45 ÷ -50; |
| 7) Корозійна стійкість пластинок із сталі 40,45 чи 50 – | витримують; |
| 8) Колір, од. ЦНТ, не більше. | 2,5 ÷ 4,0. |

Традиційний асортимент таких олив: АУ (веретенне), АУП, ЭШ для нахилу вагонів самоперекидувачів.

3. В'язкі гідравлічні оливи асортименту: МГ-20, МГ- 30 (містять > 0,2% антиокисної присадки; > 1,0% присадки АФК і > 0,003% ПМС-200А); МГЕ – 46В (агро та інша техніка, $p \approx$ від 35 МПа до 42 МПа, термін експлуатації до 2000 год.); рідина ГЖД -14с; основа 1/6 для виробництва спеціальних олив з різновидами: 1/6 – С та 1/6 –СН.

Характеристичні властивості:

- | | |
|---|---------------|
| 1) ν_{50} , мм ² /с в межах | 20-90; |
| 2) ν_{15} , мм ² /с в межах від | 1500 до 4000; |
| 3) індекс в'язкості, не менше | 85 – 90; |
| 4) $t_{сп}$, °С, не < | 180; |
| 5) $t_{заст.}$, °С, не > | -20 ÷ -40; |
| 6) d^{20} , кг/м ³ , не > | 885 – 890; |
| 7) стійкість до окиснення: | |
| а) осад після випробувань, % в межах | 0,01 ÷ 0,05; |
| б) зміна КЧ, мг КОН/г, не > | 0,15 ÷ 0,9; |
| 8) зміна маси гуми УИМ-1 (72 год, 80°С). % в межах | 2 ÷ 4; |
| 9) колір, од. ЦНТ, не > | 5,5 ÷ 7,0. |

4. Синтетичні і напівсинтетичні гідравлічні оливи традиційного асортименту: оливи 132-10 і 132-10В – напівсинтетичні; 7-50с-3; ИГЖ-4 – синтетичні, вибухо-пожежобезпечні; рідина НГЖ -4 ($t_{самоспал} \approx 650 – 670^{\circ}\text{C}$); олива СМ-028 – синтетична полігліколева з антиокисною присадкою; олива ВРЖ -1-1 - синтетична з високою $t_{кип.}$ на основі органосилоксанів з антиокисною присадкою.

Характеристичні властивості цих олив:

- | | |
|--|---------------|
| 1) ν_{50} , мм ² /с в межах | 4,0 ÷ > 10,0; |
|--|---------------|

- | | |
|---|---------------|
| 2) $v_{-40, (-55)}$, мм ² /с в межах: | 430 ÷ <4000; |
| 3) КЧ, мг КОН/г, не більше | 0,05 ÷ 0,1; |
| 4) d^{20} , кг/м ³ , в межах / | 930 ÷ 1080; |
| 5) $t_{сп}$, °С, (у відкритому тиглі), не < | 160- 250; |
| 6) $t_{заст}$, °С, в межах: | - 65 ÷ - 80°; |
| 7) корозійна стійкість на Си-платівку (72°С, 24 год.) – | витримують. |

5. Гальмівні і амортизаторні рідини повинні характеризуватись добрими в'язкісно-температурними і змащувальними властивостями, хімічною стабільністю і інертністю за відношенням до металів і особливо до гумових і інших ущільнюючих матеріалів деталей відповідних систем. Традиційні гальмівні рідини: БСК, ГТЖ-22, ГТЖ-22М, "Нева", "Томь" та інші є композиційними рідинами із рицинової олії, гліколей, бутанола, присадки «вініпол».

Характеристичні властивості гальмівних рідин:

- | | |
|--|-----------------------|
| 1) v_{50} , мм ² /с, не менше | 5,0 ÷ 9,0; |
| 2) v_{100} , мм ² /с, не менше | 2,0 ÷ 4,0; |
| 3) v_{-40} , мм ² /с, не більше | 1500 ÷ 1700; |
| 4) $t_{кип.}$, °С, не нижче | 190 – 260 (БСК- 115); |
| 5) вид рідини після витримки за -50°С, τ =6 год. | – прозора; |
| без розшарування і осадів; | |
| 6) рН | 7,0 - 11,5; |
| 7) зміна маси платівок Me, мг/см ³ , не більше: | 0,4 ÷ 0,5; |
| а) біла бляха, сталь 10, б) алюмінієвий стоп D-16, в) чавун СЧ 18-36 - 01 ÷ 0,2; г) мосяж Л-62, д) мідь М-1; | |
| 8) зміна об'єму гуми 7- 2462 за 70 °С, % | 2 ÷ 10. |

6. Асортимент традиційних амортизаторних рідин: автомобільні – ГТЖ -22, АЖ-12Т, МГТ, АШ-170 (за умов -60°... + 130°С).

Характеристичні властивості амортизаторних рідин:

- | | |
|--|--------------|
| 1) v_{50} , мм ² /с, АЖ- 170-180 більше | 10,0 ÷ 12,0; |
| 2) v_{-40} , мм ² /с: АЖ-12Т | < 6500; |
| МГП | < 1000; |
| 3) $t_{сп}$, °С, не нижче | 160 – 245; |
| 4) $t_{заст}$, °С, не вище | – 40 ÷ 60; |
| 5) d^{20} , кг/м ³ | 930 – 1000; |
| 6) корозійна стабільність | витримують. |

Розділ 16

МАСТИЛЬНО-ОХОЛОДЖУВАЛЬНІ ТЕХНОЛОГІЧНІ ЗАСОБИ ДЛЯ ПРОЦЕСІВ МЕТАЛООБРОБКИ

16.1. Загальна характеристика

1. Обробку металів двома типами технологій, а саме: різанням та під тиском, реалізують, як правило, у середовищі спеціальних рідин – мастильно-охолоджувальних технологічних засобів (МОТЗ), які підбирають відповідно до функціональних вимог певних процесів обробки. Відомо, що інтенсивність і ефективність технологічних процесів обробки та якість обробленого металу (деталі, виробу тощо) значною мірою залежить від функціональної досконалості підбраної для кожного процесу МОТЗ. До процесів різання відносяться: точіння, свердлення, фрезерування, стругання, шліфування тощо, а до процесів обробки під тиском – прокачування, пресування (холодне і гаряче), витягування тощо.

2. Роль МОТЗ в технологіях металообробки багатофункціональна: видалення стружки, зниження тертя, зменшення зносу інструменту тепловідведення (охолодження), змащування (DIN 51 385, VDI 3396 і 3397). За рахунок ефективного тепловідведення запобігається локальне «холодне» зварювання інструменту з поверхнею оброблювальної деталі, тобто тривалішим стає строк служби інструменту і підвищується якість обробленої поверхні виробу, деталі. Класифікація товарних МОТЗ відповідно стандарту DIN 51 385 представлена в табл. 16.1.

У ділянці контакту між оброблювальною деталлю і інструментом підвищення температури може досягти (залежно від твердості металу) 1000 °C і вище. Питоме навантаження в точках контакту інструменту з нано- та мікрорівнями шорсткі поверхні під дією сили різання може сягати 5000 Н/мм². Це може приводити до локального зварювання, ймовірність якого зростає з появою у перебігу обробки ювенільних поверхонь (не покритих оксидними плівками) за умови високого коефіцієнта тертя.

Отже, мета використання МОТЗ – знизити число і розміри локального зварювання та відвести енергію у формі тепла тертя. Залежно від технології обробки і матеріалу оброблюваних деталей вибирають оптимальне співвідношення між потребами змащування і охолодження, а отже і певний тип МОТЗ відповідно до вимог процесу та його функціональних властивостей.

3. Сучасні, функціонально якісні МОТЗ виготовляють з додаванням спеціальних трибохімічно-активних (ТХА) присадок специфічної будови і властивостей (перші їх типи називались «трибополімер-утворювальними»).

Такі ТХА присадки здатні трибохімічно взаємодіяти з утвореною в зоні тертя активованою ювенільною поверхнею металу з формуванням на ній стабільних антифрикційних плівок типу сервовітної чи евтектичної.

Таблиця 16.1. Класифікація мастильно-охолоджувальних технологічних засобів (МОТЗ) за стандартом DIN 51 385

| Пор-ий номер | Назва типів МОТЗ | Характеристика |
|--|---|---|
| 0 | Мастильно-охолоджуючий технологічний засіб (МОТЗ) | Охолоджувальний і змащувальний засіб – середовище обробки металів різанням, а інколи і під тиском |
| 1 | МОТЗ, яка не змішується з водою | Не має необхідності змішувати з водою перед використанням |
| 2 | МОТЗ, яка змішується з водою | Операція змішування з водою перед використанням |
| 2.1 | МОТЗ, яка емульгується | Змішується з водою і може утворювати дисперсну фазу емульсії типу «олива у воді» |
| 2.2 | МОТЗ, яка утворює емульсію | Змішується з водою і може утворювати дисперсну фазу емульсії типу «вода в оліві» |
| 2.3 | МОТЗ водорозчинна | Утворює водні розчини, в тому числі істинні і колоїдні типу «розчини мил» |
| 3 | МОТЗ змішана з водою | Змішується з водою і готова до використання |
| 3.1 | Емульсія для обробки металів, «олива у воді» | Змішана з водою і готова до використання емульсована рідина |
| 3.2 | Емульсія для обробки металів, «вода в оліві» | Змішуючись з водою утворює емульсію, готову до використання як МОТЗ |
| 3.3 | Охолоджуюча суміш для обробки металів | Водорозчинна рідина, змішана з водою і готова до використання |
| 4 | Охолоджуюча рідина для обробки металів | Рідина для металообробки, яка використовується для охолодження і змащування в процесах різання, а інколи і при обробці тиском |
| Поняття «охолоджуюча рідина для обробки металів» замість терміну «мастильно-охолоджуюча рідина» використовують тоді, коли необхідно виключити рідини з іншими агрегатними станами. | | |

4. За сучасних поглядів механізм утворення таких квазітвердих плівок зводиться до певних трибохімічно активних реакцій (з низькою енергією активації, E_a , кДж/моль) ТХА присадок з активованою поверхнею металу типів олігомеризації, комплексоутворення, міцелоутворення тощо. Доведено, що сервовітно-евтектичні плівки зменшують зону пластичного деформування основного металу, сприяючи багаторазовій його пластичній деформації (без відділення оксидно-гідроксидних частинок зношеного металу) та пониження зусиль деформації зсуву. Таким чином, різання металу здійснюється на рівні опосередкованого контакту ріжучого інструменту і оброблювального металу, що запобігає його інтенсивного зносу. В міру стирання плівки вона знову утворюється за сприяння ТХА присадки в середовищі МОТЗ.

5. МОТЗ слід розглядати як композиційні рідини, оптимізовані за своїм складом (основа, компоненти, додатки, присадки), а отже за визначеними функціональними властивостями відповідно до вимог певних процесів обробки металів. В якості основи виробництва МОТЗ використовують: а) мінеральні оливи різної будови і в'язкості; б) синтетичні рідини різних типів, частіше складні етери, поліалкіленгліколи, сілоксани; в) продукти модифікування олій чи жирів, зокрема етери ВЖК, похідних від них (один із видів умовно названих біосинтетичними матеріалами); г) вода підготовлена за показниками твердості і кислотності.

До МОТЗ, які змішуються з водою, додають такі компоненти, як емульгатори (аніонактивні чи нейонні). Аніонактивні речовини одночасно виконують роль і антикорозійних агентів. Нейонні емульгатори менш чутливі до солей, що обумовлюють твердість води. До МОТЗ, які не змішуються з водою, додають також незначну кількість емульгаторів для кращого змивання рідин з металічної поверхні після обробки. Додають також інгібітори корозії (солі амінів, сульфонати, бензотриазоли тощо) для захисту деталей із сталей, легких стопів – від появи білих плям, кольорових металів – від знебарвлення.

Для підвищення стабільності концентратів емульсій тих МОТЗ, що змішуються з водою, до них вносять спирти складу $C_8 - C_{10}$ в якості промоторів. В якості антипінних сполук до складу МОТЗ додають вищі спирти ($C_8 - C_{12}$), металічні мила, сілоксанові оливи, які, до речі, важко змиваються з поверхонь і можуть негативно впливати на фінішну обробку виробів, зокрема на якість зварних швів, фарбування, лакування, емалювання поверхонь тощо. Крім того, до водозмішувальних МОТЗ додають бактерициди – сполуки, що захищають емульсії від зараження бактеріями, плісенню і дріждевими грибками, які продовжують термін служби рідин. У більшості випадків вони захищають оброблювані вироби від корозії. З метою покращення змашувальних властивостей до МОТЗ додають спеціальні присадки, які здатні утворювати

фізично адсорбційні або хемосорбційні плівки на поверхні металу. Мова йде про плівки мил, хлоридів, сульфідів, органічних олігомерів, комплексних сполук тощо, які формуються за рахунок хімічно-активних сполук у складі МОТЗ.

6. МОТЗ для процесів різання металів значно впливають на технології зняття стружки ріжучим інструментом, забезпечуючи змащення і відведення енергії у формі тепла із зони тертя, отже, запобігаючи інтенсивному зношуванню інструмента та його локальному зварюванню з оброблювальною поверхнею. Для розуміння механізму впливу МОТЗ на інтенсивність і ефективність різання слід розглянути процес стружкоутворення, виходячи із геометричної конфігурації ріжучої кромки, тобто зони контакту інструменту і деталі (рис. 16.1).

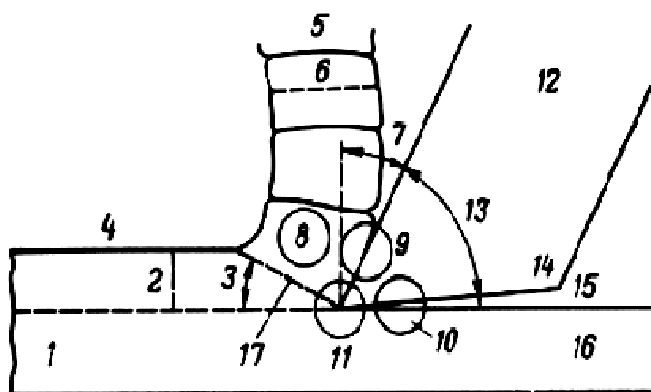


Рис. 16.1. Механізм процесу структуроутворення оброблюваного різанням матеріалу як функція геометрії різання інструментом з одною ріжучою кромкою: 1 – заготовка; 2 – глибина різання; 3 – кут нахилу ріжучої грані; 4 – вихідна поверхня; 5 – стружка; 6 – товщина стружки; 7 – кут (γ) різання; 8 – ділянка деформування стружки; 9 – ділянка найбільшого тертя; 10 – тертя на задній поверхні різача; 11 – ділянка виділення енергії у формі тепла різання; 12 – різак; 13 – кут клину (β); 14 – задня поверхня різача; 15 – задній кут різача (α); 16 – площина зсуву; 8-11 – ділянки тепловиділення.

Змащення різача із зростанням швидкості різання спочатку зростає, досягаючи максимуму, потім знижується і, після досягнення мінімуму, різко зростає знову. Будь-які зміни умов різання, наприклад, швидкості подачі, матеріалу різача чи/або деталі, складу МОТЗ тощо веде до зміщення кривої, показаної на рис. 16.2 по горизонталі чи по вертикалі.

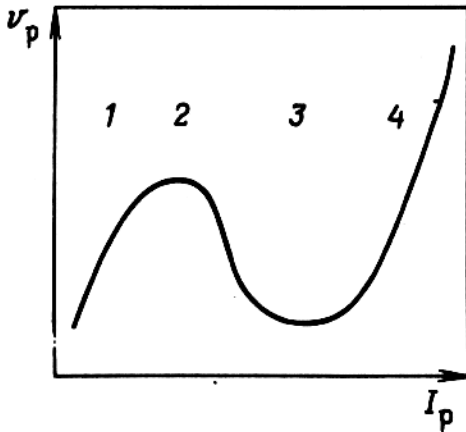


Рис. 16.2. Вплив швидкості різання v_p на загальне зношення різачка I_p за умови постійної тривалості різання: 1 – абразивне зношення; 2 – налипання металу на кромку; 3 – утворення дучки на передній грані різачка; 4 – зношення за умови нагрівання.

У процесі різання 60 % тепловиділення обумовлене деформуванням металу, 40 % – тертям між різачком і оброблюваною деталлю. Тому, при виборі МОТЗ, слід вирішувати: яким функціям надати перевагу – охолоджувальній, змащувальній чи обом функціям одночасно у еквівалентному співвідношенні, оскільки цей вибір впливає на техніко-економічні показники процесу різання; термін служби інструменту, швидкість різання, форму різачка, глибину різання, якість поверхні і точність обробки.

7. МОТЗ для оброблювання металів різанням умовно ділять на три групи: а) мінеральні оливи з активними компонентами чи/і присадками; б) водні емульсії з активними компонентами чи/і присадками; в) водні розчини. Геометрія утворення стружки, високі питомі навантаження і температури, які мають місце під час різання металів не дозволяють реалізувати режим гідродинамічного змащування. Для створення сприятливих та оптимальних умов різання необхідно передбачити формування спеціальної за структурою і властивостями плівки між поверхнями різця і деталі. Тому МОТЗ без присадок не здатні утворювати такі плівки: за високих навантажень немодифіковані оливи видавлюються з ділянки трибоконтакту з наступним локальним зварюванням. Поверхнево-активні (або трибохімічно-активні) компоненти утворюють адсорбційні, хемосорбційні або хімічні плівки на поверхні металу, які сприяють ефективному різанню. Крім того, важливо забезпечити хороші гідрофільні властивості різних типів МОТЗ за відношенням до оброблювальної поверхні навіть важкодоступної.

8. Функціональна трибохімічна активність, присадок, розчинених у МОТЗ – здебільшого органічних сполук хлору, фосфору і сульфуру – значною мірою залежить від температури в зоні різання. За підвищених температур і тиску активні атоми первнів (Cl^{-1} , P^{+5} , P^{+3} , S^{-2}) та функціональні групи ($-OH$, $-C(O)-OH$, $-C(O)-OR$, $-C(O)-NH-R$ тощо) активно взаємодіють з ювенальною

(надзвичайно реакційно здатною) металічною поверхнею з утворенням плівок, які викликають пластичну деформацію поверхонь металів. Температурні діапазони активності присадок до МОТЗ з утворенням на поверхнях певних сполук у складі плівок показані на рис. 16.3.

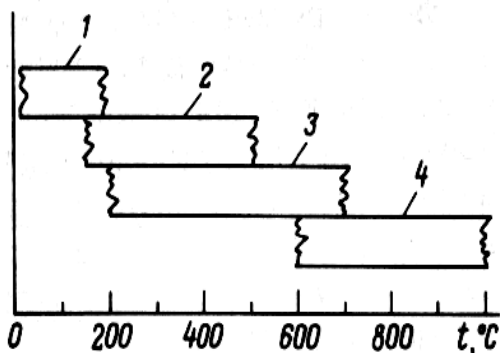


Рис. 16.3. Температурні діапазони трибохімічної активності присадок до МОТЗ, які утворюють на механічних поверхнях: 1 – мила металів; 2 – хлориди металів; 3 – фосфіди металів; 4 – сульфід металів.

Майже всі органічні фосфоровмісні присадки містять і інші гетеропервні, зокрема сульфур, наприклад, діалкіл-дитіо-фосфати цинку чи барію $[(R-CH_2-O)_2-P(S)-S]_2-Zn(Ba)$ або трифеніл-фосфін-сульфід $(C_6H_5)_3P=S$, $(C_6H_5)_3P-(S-S)_2\dots$, $(C_6H_5)_3P=C(COOC_2H_5)_2$ тощо. Сульфур та його сполуки (сульфідні) використовують в складі МОТЗ за важких і надважких умов та за середніх швидкостях різання. Хоча ці сполуки реагують з металом повільніше ніж сполуки хлору, проте шари сульфідів і фосфідів металів виявляють більш високу несучу здатність і опір зсуву, а також вони розкладаються лише за $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Сульфур та його сполуки не підходять для МОТЗ, що використовуються під час обробки кольорових металів із-за почорніння поверхні.

9. МОТЗ, які утворюють емульсії і використовуються у формі стабільних емульсій типу «олива у воді». У процесах різання вони виконують полі функціональну роль, а саме: ефективно відведення енергії у формі тепла, високу емульгуємість дисперсної системи за рахунок зниження поверхневого натягу між фазами води і оливи, низьку здатність до піноутворення, не викликають корозії металів тощо. Сприятливими є термодинамічні властивості води, як дисперсійного середовища емульсій, з її високими значеннями питомих величин, а саме: теплоємності, теплопровідності та теплоти пароутворення.

Змішувані з водою МОТЗ містять низьков'язкісні мінеральні оливи, емульгатори – високоефективні поверхнево-активні речовини (ПАР) і присадки різного призначення, зокрема антикорозійні, піногасильні, антибактерицидні (упереджують бактеріальні зараження) та протизадирні. В якості

протизадирних присадок використовують різні за будовою і властивостями хлор-, сульфо- і фосфоро-вмісні органічні сполуки, в тому числі і похідні від структури олій. Ефективність таких присадок проявляється лише за важких умов різання (зокрема за високих температур), які сприяють утворенню стійких хлоридних, сульфідних чи фосфідних плівок. Тому протизадирні присадки особливо вигідно використовувати в емульсіях для полірування.

10. Вміст олив в емульсії коливається від 2 до 5 % об., але він може сягати і 10 % об. за умов різання в тяжких умовах, коли крім ефективного охолодження необхідно забезпечити ще й змащувальні властивості. Зовнішній вигляд емульсій залежить від розміру крапель: в молочній емульсії – біля 2 мкм, в прозорій – 0,05 мкм. На властивості емульсій впливає також і якість води для їх виготовлення, зокрема за такими показниками:

- 1) загальна твердість: а) у ммоль/л – $1 \div 5$; б) у $^{\circ}d$ – $5 \div 30$;
- 2) карбонатна твердість: 2,5 ммоль/л або $15^{\circ}d$;
- 3) вміст солей, мг/л, не більше: хлоридів – 100, фосфатів – 10, сульфатів – 100, нітратів – 50;
- 4) рН – в межах $5,5 \div 8,0$;
- 5) окиснювальність, мг/л $KMnO_4$, не більше 20.

Водорозчинні МОТЗ представляють собою водні розчини від прозорих до світлозабарвлених, які не містять мінеральних олив. Антикорозійні властивості таких МОТЗ забезпечують додаванням етанол-амінів (моно-, ді- чи/і три-), а також неіоногенних ПАР, мил натуральних чи синтетичних жирних кислот та полі-етилен-гліколей. Їх використовують головним чином під час шліфування та швидкісного різання твердостопними чи металокерамічними різцями.

16.2. Мастильно-охолоджувальні технологічні засоби для процесів шліфування металів

1. Шліфування розглядають як процес різання, що супроводжується видаленням частинок матеріалу з оброблюваної деталі під дією множинних твердих кристалів (абразивних зерен) невизначеної геометрії. Точність оброблення і висока якість поверхні деталі забезпечується ефективним відведенням енергії у формі тепла із зони різання і від шліфувальних кругів (слід мати на увазі їх низьку теплопровідність). У зоні шліфування формується аморфний шар товщиною $\sim 0,1$ мкм з пониженою твердістю. Важливо температуру МОТЗ, а це, як правило, малов'язкі мінеральні оливи із в'язкістю за $20^{\circ}C$ в межах $8 \div 30$ мм²/с, слід підтримувати на необхідному (наперед визначеному) рівні в автоматичному режимі. Крім охолодження власне самою МОТЗ, температуру робочої зони можна ще ефективніше знизити, отже забезпечити якість обробленої поверхні, за допомогою спеціальних систем

охолодження за рахунок ефективного змочування і очищення шліфувальних кругів обдуванням за високих значень тиску і витрат МОТЗ в системі. Інтенсивність утворення оливного туману шліфувальним кругом, який обертається із окружною швидкістю 30-45 м/с і діє як вентилятор, можна знизити додаючи загущувальні присадки (полібутени, метакрилати тощо). Шліфувальний шлам видаляють із середовища МОТЗ за допомогою фільтрів тонкого очищення. Високий вміст емульгаторів сприяє формуванню прозорих МОТЗ, які забезпечують тонку прозору плівку, а отже і контроль оброблюваної поверхні.

2. Хонінгування, як прецизійне шліфування, ставить за мету досягнення високих показників обробки, зокрема, точності розмірів і форми та якості поверхні, за рахунок використання оптимально підібраної МОТЗ. Операцію хонінгування виконують брусками з дрібнозернистою структурою на керамічній чи бакелітовій зв'язці. У деяких випадках використовують бруски із нітриду бора або алмазу. Висока точність обробки значною мірою визначається ефективністю охолодження інструменту і деталі. Саме тому слід використовувати МОТЗ, підібраних за показниками необхідних теплопровідності і питомої теплоємності. Важливим чинником є також вибір оптимальної за в'язкістю МОТЗ відповідно до матеріалу оброблюваної деталі, що забезпечить задовільне її змащування (табл. 16.2). Отже, оптимальне поєднання певних характеристик МОТЗ, хонінгувальних брусків, матеріалу деталі та налаштування верстата, вибрані за результатами практичних випробувань, дозволяє досягти найкращих результатів.

Таблиця 16.2. Відповідність між матеріалом оброблюваних під час хонінгуванні деталей і в'язкістю МОТЗ

| В'язкість за 20 °С, мм ² /с | Матеріал |
|---|--|
| Біля 7,5 | Загартована сталь, азотована сталь, тверда хромиста сталь, чавун |
| Біля 16,5 | Тверда сталь, броньова сталь, алюміній, кольорові метали |
| Біля 20,5 | Циліндричні труби із матеріалу міцністю 500-1000 Н/мм ² |

Принципи класифікації рідинних МОТЗ наведені в табл. 16.3.

Таблиця 16.3. Класифікація рідинних МОТЗ

| Клас МОТЗ | Індксація за видами | | | | | |
|---|---------------------|--------------------|------------------------------|--------------|--------------|--------------|
| | Індекс класу | Наявність присадок | Ступінь легування присадками | | | |
| 1. Водозмішувані | | | | | | |
| 1.1. Утворюють водні емульсії | Е | | | | | |
| 1.1.1. Грубі дисперсії | Е1 | Е1.0 Е1.П | - Е1.П1 | - Е1.П2 | - Е1.П3 | - Е1.П4 |
| 1.1.2. Мікро-емульсії (напів-синтетичні) | Е2 | Е2.0 Е2.П | - Е2.П1 | - Е2.П2 | - Е2.П3 | - Е2.П4 |
| 1.2. МОТЗ, які у воді утво-рюють прозорі розчини («синтетичні») | Р | | | | | |
| 1.2.1. На основі органічних речовин | Р1 | Р1.0 Р1.П | - Р1.П1 | - Р1.П2 | - Р1.П3 | - Р1.П4 |
| 1.2.2. На основі неорганічних речовин | Р2 | Р2.0 Р2.П | - Р2.П1 | - Р2.П2 | - Р2.П3 | - Р2.П4 |
| 1.2.3. На основі суміші органічних і неорганічних речовин | Р3 | Р3.0 Р3.П | - Р3.П1 | - Р3.П2 | - Р3.П3 | - Р3.П4 |
| 2. Оливні, на основі нафтових і синтетичних олив | Ол. | | | | | |
| 2.1. І-ої групи в'язкості* за вимогами ISO: 2, 3, 5, 7, 10 | Ол.1 | Ол.1.0 Ол.1.П | - Ол.1.П1 | - Ол.1.П2 | - Ол.1.П3 | - Ол.1.П4 |
| 2.2. ІІ-ої групи в'язкості* за вимогами ISO: 3, 5, 22 | Ол.2 | Ол.2.0 Ол.2.П | - Ол.2.П1 | - Ол.2.П2 | - Ол.2.П3 | - Ол.2.П4 |
| 2.3. ІІІ-ої групи в'язкості* за вимогами ISO: 32, 46, 68, 100 | Ол.3 | Ол.3.0 Ол.3.П | - Ол.3.П1 | - Ол.3.П2 | - Ол.3.П3 | - Ол.3.П4 |
| * І-ша група в'язкості: $v_{50} \approx 1 \div 9 \text{ мм}^2/\text{с}$ або $v_{40} \approx 2 \div 12 \text{ мм}^2/\text{с}$; ІІ-га група в'язкості: $v_{50} \approx 10 \div 20 \text{ мм}^2/\text{с}$, $v_{40} \approx 13 \div 23 \text{ мм}^2/\text{с}$; ІІІ-тя група в'язкості: $v_{50} > 20 \text{ мм}^2/\text{с}$, $v_{40} > 23 \text{ мм}^2/\text{с}$; | | | | | | |

3. Крім того, виділяють ще й такі класи МОТЗ:

1) тверді МОТЗ – Т: а) неорганічні (неметали) – Т1; б) м'які метали – Т2; в) органічні – Т3; г) змішані – Т4; д) інші –Т5.

2) пластичні МОТЗ на згущувачах – П: а) вуглеводневі –П1; б) мильні – П2; в) змішані – П3; г) інші – П4.

Наявність чи відсутність присадок, які виконують певні функції у складі МОТЗ, позначають додатковими індексами до основних класифікаційних позначень. Головними з присадок є такі, які підсилюють змащувальні (антифрикційні) властивості МОТЗ. Крім того, індексами позначають: **рівень легованості присадками, розчинність присадок в оливах чи у воді, клас за хімічною природою і активність за відношенням до міді:**

О – відсутність присадки;

ПОл – присадки оливорозчинні;

ПВ – присадки водорозчинні;

ПН – присадки олив-водонерозчинні (додатки, наповнювачі).

П – наявність присадки;

ПОл – присадки оливорозчинні, активні за відношенням до міді;

ПОЛВ – присадки оливо-водорозчинні;

3. Ступінь легування присадками, які покращують змащувальні властивості МОТЗ (вміст присадок):

1 – до 5 % мас., невисокий вміст;

2 – в межах 5-10 % мас., помірний вміст;

3 – в межах 10-30 % мас., високий вміст;

4 – більше 30 % мас., надвисокий вміст.

4. Клас присадок за хімічною структурою:

а – жири, олії, синтетичні естери, органічні кислоти;

б – галогенвмісні сполуки;

в – сульфурвмісні;

г – фосфорвмісні;

д – нітрогенвмісні;

е – містять інші активні первні;

ж – комплексні металоорганічні сполуки;

з – полімери, розчинні в оливах або воді;

и – органічні наповнювачі;

к – неорганічні наповнювачі;

л – інші хімічні сполуки

5. Приклади класифікаційного позначення МОТЗ:

а) Е 1. ПОл. 2. абв – концентрат водозмішуваної МОТЗ, яка утворює у воді грубі дисперсії, активної по відношенню до міді, і яка, крім того, містить від 5 % до 10 % мас. оливо-розчинних жирових добавок, галогено- і сульфовмісних присадок;

б) Ол. 3.ПОл. 3. абг – неактивна високов'язка оливна МОТЗ з високим вмістом жирів, галогено- і фосфор-вмісних присадок.

16.3. Асортимент мастильно-охолоджувальних технологічних засобів і експлуатаційні вимоги до них

1. Асортимент традиційних вітчизняних МОТЗ, які виявили свою ефективність у виробничих процесах, доволі широкий і нараховує біля 100 видів, тоді як промисловий асортимент МОТЗ у США нараховує більше 300 найменувань виробництва більше 80 фірм. Конкретні види цього асортименту, як правило, адаптовані до певних типів процесів металообробки, зокрема:

1) різання чавунів і сталей: а) високовуглецевистих сталей і чавунів; б) легованих (спеціальних) сталей; в) титанових стопів; г) жароміцних і жаростійких сталей; д) надтвердих сталей і стопів;

2) точіння, відрізання, свердлення, зенкування, розгорткування сталей і кольорових металів і стопів;

3) фрезерування, шліфування, нарізування різьби: а) вуглецевистих і легованих сталей, надтвердих сталей і стопів; б) кольорових металів і стопів на їх основі;

4) штампування листових металів (холодне чи гаряче): а) конструкційних сталей; б) міді і стопів на її основі;

5) хонінгування, фінішні операції абразивної обробки чавунів і сталей, а також алмазно-абразивної обробки легованих і надтвердих сталей і стопів;

б) витягування і прокачування: а) різних типів сталей; б) кольорових металів і стопів на їх основі тощо.

2. В межах класу водозмішуваних МОТЗ, які використовуються у формі водних синтетичних та напівсинтетичних емульсій оптимізованих за концентраціями (у % мас.): 2-5 %; 5-10 %; 10-15 % і більше 15 %, слід виділити певні традиційні групи: а) типу «Аквол-Х» і подібних: «Аквол-N»: Аквол-6, Аквол-10М, Аквол-11, Аквол-14, Аквапол-1, Аквемус тощо; б) типу «Укрінол-Х»: «Укрінол-N»: Укрінол-1М, Укрінол-2, -2У, -3П, -3У, -11, -50У, -211М тощо; в) крім того: Карбамол-Е1, -П1; Сінхо-2М, -6, Сінтол-2 тощо. До складу водозмішуваних МОТЗ можуть входити спеціально підібрані функціональні присадки і добавки, зокрема: емульгатори, інгібітори корозії, біоциди, протизносно-протизадирні присадки, антипінні добавки тощо.

3. Оливні МОТЗ представляють собою мінеральні оливи типу індустріальних з в'язкістю ν_{50} в межах 2...40 мм²/с без присадок або з функціональними присадками (протизносно-протизадирними, антипінними, мийними, антиоксидантними тощо. Поряд з добрими змащувальними

властивостями, вони мають і суттєві недоліки, зокрема: низьку охолоджувальну здатність, високу вартість, підвищені випаровуваність та пожежонебезпечність.

4. Серед всього асортименту традиційних оливних МОТЗ, які виявили свою виробничу ефективність, слід відмітити певні групи таких засобів (у формі технологічних паст, 5-50 % мас. або 5...75 % мас. розчинів в індустриальних оливах, концентратів тощо): а) групу типу «ЛЗ-СОЖ-Х», зокрема ЛЗ-СОЖ-ІПІО, -ІСП, -ІТ; б) родину типу «МР-Х», а саме: МР-1У, МР-2, -2У, -3, -4, -5У, -6, -10, -99; в) групу типу «ОСМ-Х», а саме: ОСМ-1, -3, -4, -5; г) групу типу «Укринол-Х», зокрема: Укринол-4, -5/5, -13, -14, -23, -202, -205, -207; д) групу типу «ХС-Х», а саме: ХС-11У, -147, -163, -170, тощо.

16.4. Експлуатаційні вимоги до мастильно-охолоджувальних технологічних засобів

1. Серед низки основних вимог до сучасних МОТЗ слід виділити:

1) відповідність технологічним вимогам: забезпечення стійкості ріжучого та іншого інструменту обробки, продуктивність процесів обробки, якість обробленої поверхні деталі тощо, причому на рівні або вище вимог технологічних процесів;

2) забезпечення економічної ефективності методів раціонального використання з урахуванням технологічної ефективності, вартості, терміну служби, витрат на транспорт, зберігання, приготування, регенерування та утилізацію;

3) відповідність сучасним санітарно-гігієнічним вимогам;

4) дотримання значень фізико-хімічних характеристик вихідних і одержаних продуктів у межах норм, передбачених технічними умовами на них або, ще краще, міжнародними стандартами.

2. Крім того, до якості МОТЗ висувають ще й низку додаткових вимог, зокрема:

1) відсутність кородуючої дії на устаткування і оброблюваний метал;

2) відсутність руйнівної дії на органічні полімерні та інші матеріали: гумово-технічні, лако-фарбові, пластмаси, пристрої автоматики та елементи металообробного устаткування;

3) відсутність інтенсивного піноутворення, диму, туману, аерозолів при експлуатації;

4) задовільні мийні властивості і особливо повна змиваемість МОТЗ з поверхні деталей обробки;

5) збереженість експлуатаційних властивостей МОТЗ протягом тривалого часу (стійкість до вичерпування);

б) задовільна мікробіологічна стійкість впродовж тривалого терміну експлуатації і зберігання;

7) задовільнена фільтруємість;

8) антикорозійний захист при зберіганні окремих деталей;

9) рівень екологічної безпеки, зокрема біорозкладаємості при утилізації.

3. Необхідний і достатній перелік характеристик кожного представника МОТЗ, які визначають експериментально, представляють у такому документі, як «Технічні умови», зокрема:

а) фізико-хімічні;

б) пов'язані із впливом води певної твердості;

в) дані випробувань на корозійну стійкість;

г) характеристики власне емульсій і водних розчинів.

Визначають такі фізико-хімічні характеристики:

а) густину за 20 °С, кг/м³,

б) в'язкість за 50 °С, мм²/с,

в) кислотне число, мг КОН/г,

г) число омилення, мг КОН/г,

д) вміст окремих атомів первнів, % мас.: хлору, сульфур, фосфору.

Крім того для оливних МОТЗ визначають:

а) температури, °С: спалаху у відкритому тиглі,

б) краплепадіння,

в) коксуємість, % мас.,

г) зольність, % мас.,

д) емульгуємість у воді.

4. Серед показників, пов'язаних із впливом води певної твердості (мекв йонів Са+Мг/л) визначають: оливні виділення, см³; пастовидні виділення, см³. Показники випробувань на корозію оцінюють знаком «[+] – випробування витримує» за такими умовами випробувань:

а) у випадку водо-змішуваних МОТЗ – на платівках із таких металів: освинцованої сталі (ТУ 14-1-708-73); міді М Ок або М 1к, або М Об, або М 1б (ГОСТ 859-78);

б) у випадку оливних МОТЗ за умовами платівок із таких металів: сірого чавуну (ГОСТ 1412-79); сталі 40 або 45 (ГОСТ 1050-74); міді М Ок або М 1к, або М Об, або М 1б (ГОСТ 859-78).

Характеристики власне емульсій і водних розчинів визначають за показниками: концентрації, % мас., рН, схильність до піноутворення, см³ та стійкість піни, см³.

16.5. Технологічні особливості раціонального та ефективного використання мастильно-охолоджувальних технологічних засобів

1. При виборі певного типу МОТЗ для конкретних технологічних операцій різання чи тиску керуються оптимізованим співвідношенням між функціональними характеристиками конкретної МОТЗ, характеристикою оброблюваного металу, вимогами технологічного процесу та показниками якості обробки, санітарно-гігієнічними і екологічними вимогами. Слід враховувати і ефективність певних способів подання МОТЗ в зону обробки металу, методом вільного чи напірного потоку розпилювання, подаванням через канали в інструменті, через пори шліфувальних кругів тощо.

2. Важливим є також етап підготовки устаткування (ємностей, піддонів, фільтрувальних пристроїв, трубопроводів тощо) перед завантаженням як свіжої порції МОТЗ, так і, що важливіше, нового виду МОТЗ. При використанні оливних МОТЗ устаткування промивають: органічним розчинником або бензиною, гасом, вайт-спіритом тощо. Устаткування для приготування, подавання в зону обробки металу і для фільтрування очищують, промивають і дезінфікують. Наприклад, обслуговування системи окремого металорізального верстату включає такі операції:

- 1) зливання відпрацьованої МОТЗ;
- 2) механічне очищення всього устаткування, яке тривало експлуатувалось з окремою МОТЗ;
- 3) заповнення ємкості (на половину-третину об'єму) гарячим водним розчином мийного і дезінфікуючого засобу;
- 4) циркуляція розчину в системі протягом 0,5-1,0 год. (залежно від об'єму системи і її забрудненості);
- 5) змивання промивного розчину.

3. Для очищення устаткування використовують такі засоби:

1) технічні мийні засоби у вигляді 1-2 %-вих водних розчинів, наприклад, Лабомід 101 (або 203), КМ-1, Анолір-К, Олінол-1, МС-6, МС-8, МС-15, ТМС-51, МЛ-51, МЛ-72;

2) дезінфікуючі засоби – бактерицидні присадки, наприклад, Вазін, Формацид-13, Азін-1 або -2 у вигляді 0,3-0,5 % їх розчинів, фурацилін (0,01-0,02 %-і розчини).

Очищення всього комплексу устаткування, починаючи з операцій приготування, рекомендують проводити:

- а) у випадку оливних МОТЗ – один раз за 0,5 року;
- б) у випадку водо-змішуваних МОТЗ – один раз у квартал.

Деякі оливні МОТЗ, наприклад, груп «ЛЗ-СОЖ-Х» та «МР-Х», готують безпосередньо у споживачів шляхом розчинення технологічних паст у мінеральних оливах (індустріальних типу I-5А, I-12А або веретенної АУ) з інтенсивним перемішуванням в емкостях-змішувачах різними способами.

4. Водозмішувані МОТЗ готують змішуванням емульсола чи концентрату з підготовленою відповідно до вимог водою:

- а) загальна твердість – в межах 2...6 мекв/л;
- б) рН – в межах 5,2...7,0;
- в) температура 15...30 °С;
- г) вміст солей: хлоридів не більше 30 мг/л – для розчинів синтетичних МОТЗ і 80 мг/л – для емульсій; сульфатів 150-170 мг/л;
- д) вміст мікроорганізмів – не більше $1 \cdot 10^2$ клітинок на 1 мл.

До таких емульсійних МОТЗ додають рекомендовані відповідні бактерицидні присадки. Приготовлені до використання емульсії і розчини МОТЗ аналізують з метою перевірки відповідності вимогам за показниками головних фізико-хімічних і функціональних їх властивостей.

5. В перебігу експлуатації якість МОТЗ змінюється тією чи іншою мірою, зокрема: погіршуються технологічні показники металообробки, змінюється зовнішній вигляд, погіршуються антикорозійні властивості та екологічна безпека. Тому за результатами поточного контролю якості конкретної марки МОТЗ проводять корегування складу і властивостей відповідно до вимог ТУ на даний продукт, де вказані показники, методи контролю і норми якості тощо.

6. Відпрацьовані МОТЗ можна використовувати досить раціонально, наприклад, в якості середовищ для згартування або консервації, мастил для лит'євих форм та форм виробництва залізобетону, цегли, основ для виготовлення ґрунтовок, мастик, технічних мийних розчинів тощо.

16.6. Масильно-охолоджувальні технологічні засоби для процесів оброблення металів тиском

1. Переваги процесів оброблення металів тиском (у порівнянні з технологіями різання) дозволили розширити сферу використання одної із поширених технологій – холодного видавлювання, в якому поєднуються такі процеси деформування металу, як екструдкування, штампування і пресування. В процесі деформування метал витісняється пуансоном з матриці із зміною поперечного перетину заготовки. Якщо метал «пливе» у напрямку переміщення пуансона, процес називають «видавлюванням з прямим витіканням», а коли ж має місце протилежне переміщення пуансона – «видавлюванням із зворотнім витіканням».

2. У процесі видавлювання заготовка, затиснута у матриці, під дією зусилля пресування «перетікає» через звужений вихідний канал. Найвище зусилля реалізується на початку процесу і воно знижується, коли метал починає «пливти», причому на першій стадії пресування навантаження сягає 900 Н/мм^2 за умови швидкості 150-200 м/хв.

Переваги технології видавлювання: за меншої вартості устаткування забезпечується досить висока розмірна точність у випадку вузьких допусків у порівнянні з гарячим пресуванням чи штампуванням, підвищується якість поверхні (в тому числі й у порівнянні з обробленням різанням), збільшується термін служби інструмента.

Важливим технологічним чинником є змащувальний матеріал, який повинен виконувати певні функції, зокрема: відводити енергію у формі тепла, знижувати тертя і зношування, запобігати налипанню металу на інструмент (пуансон і матрицю). Якісне змащування супроводжується утворенням стабільної плівки між інструментом і заготовкою (навіть за умов високого тиску) і отже запобігає безпосередньому контакту металів.

3. Вибір змащувального матеріалу залежить від природи оброблюваного металу, його «схильності» до деформаційного зміцнення і ступеня деформації. Мастильний засіб не повинен пригоряти до стінок матриці. Часто перед процесом використовують бондаризацію поверхні і обробку її оксалатною (шавлевою) кислотою. Найкраще зарекомендували себе пластичні мастила чи восковидні речовини, які легко як наносити, так і змивати органічними розчинниками та промивати лужними розчинами.

Суміші пластичних мастил і диспергованих солей металів (мил) мають окремі переваги, оскільки солі металів виконують функцію твердих мастил і зберігають свої змащувальні властивості навіть за високої температури і коли напруга пластичного зсуву не перевершує 1500 Н/мм^2 .

Мила слід вибирати залежно від передбачуваної температури нагріву металу. Висока температура топлення мил запобігає руйнуванню змащувальної плівки на поверхні.

Межі використання в якості твердого мастила порошку дисульфіда молібдена (MoS_2) у вигляді дисперсії в середовищі олійних носіїв визначаються навантаженням пресування між 1500 і 2000 Н/мм^2 .

Для запобігання налипанню металу на інструмент навіть за умов наявності MoS_2 використовують в якості носіїв мінеральні оливи з високим вмістом присадок, що містять органічні сполуки сульфуру, хлору та фосфору, та за умови їх в'язкості 20-40 $\text{мм}^2/\text{с}$ за $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Такі ж композиції використовують і при холодному видавлюванні кольорових металів, в т.ч. і без твердих додатків (мил, MoS_2 тощо).

4. Головна мета змащувальних засобів для холодного штампування – створення між заготівкою і штампом розділювального шару, що знижує тертя і знос.

Для штампування з високими зусиллями необхідно використовувати такі носії мастил як гальванічне покриття міддю чи цинком, а також фосфатно-оксидні плівки. Плівка фосфату цинка (бондаризація розчином фосфату цинка) має високу адгезію до поверхонь за рахунок кристалів капілярної будови, які здатні адсорбувати приблизно в п'ять разів більше мінеральної оливи, ніж не підготовлена поверхня металу і забезпечувати рівномірність змащування в оптимізованому процесі деформації. У поєднанні з цими носіями доцільно використовувати мінеральні оливи з присадками, що містять сульфур і хлор.

16.7. Фізико-хімічні основи функціонального впливу мастильно-охолоджувальних технологічних засобів на процеси обробки металів

1.Змащувальні властивості МОТЗ обумовлюються комплексним впливом низки чинників:

а) зменшенням за рахунок хемосорбційного і адсорбційного явищ реакційної здатності утворюваних у процесах обробки металів їх ювенільних поверхонь;

б) зниженням кількості і міцності адгезійних зв'язків між контактуючими поверхнями тертя;

в) утворенням межової плівки, що захищає метали (зокрема заготівки і інструменти) від фізико-хімічної і механічної деструкції;

г) зменшенням площі (довжини) контакту стружки з передньою поверхнею інструмента під час металообробки.

2. Енергетика хемосорбції атомів, молекул МОТЗ та компонентів навколишнього середовища, їх фрагментів на активованих ювенільних поверхнях металів, яка змінює інтенсивність процесів адгезії та когезії, значною мірою визначається природою поверхнево-активних речовин (ПАР) у складі МОТЗ. Залежно від умов обробки МОТЗ, що містять ПАР, межові плівки можуть містити неперервні шари адсорбованого середовища, фрагменти таких моно- або полі-шарів. Суттєвий вплив на кількість і міцність адгезійних зв'язків межових плівок чинять значення таких характеристик ПАР, як їх діелектрична проникність (ϵ) та дипольний момент (μ) молекули. Нові водозмішувані МОТЗ типу «Ріп-МАН (МАН, МАН)» характеризується досить високими значеннями ϵ і μ (наприклад, для води $\epsilon = 81$, а $\mu = 13 \cdot 10^{-30}$ Кл·м), оскільки вони містять мила ВЖК, як йонногенні ПАР. Відомо, що із зростанням значень ϵ і μ молекул ПАР посилюється їх вплив на енергетичний стан поверхні. В даному випадку має

місце зменшення роботи виходу електрона, а отже, зростання пластичності металу.

3. Емісія електронів з ювенільної поверхні породжує подвійний електричний шар на ній. Полярні молекули МОТЗ взаємодіють з цим шаром, утворюючи поверхневі хімічно-активні частинки і сполуки, які змінюють структуру поверхневого шару з утворенням квазітвердих межових плівок, а вони, в свою чергу, зменшують ефективність адгезійно-дифузійних процесів на поверхні металів.

4. Ще одним важливим чинником, який, як показала виробнича практика, суттєво впливає на ефективність процесів обробки металів кожного із типів МОТЗ це – вміст кисню в середовищі МОТЗ, який за своїм походженням можна поділити на дві категорії:

- 1) кисень повітря, яким насичене певною мірою середовище МОТЗ;
- 2) кисень як складова частина певних функціональних груп молекул МОТЗ, -C(O)-O- зокрема естерних -C(O)-O-, гідроксильних -ОН.

Отже, для утворення поверхневих плівок важлива наявність кисню і, навпаки, пониження його вмісту інтенсифікує процеси «схоплювання» поверхонь, утворення налипань і наростів. Так, під час точіння у вакуумі $5 \cdot 10^{-2}$ Па сталі 40X різаками із сталі Р9К5 з головним кутом у плані $\phi = 90^\circ$ при швидкості різання 65 м/хв. Інтенсивність зношування зростала в 4-7 разів. Наріст, що утворюється під час різання у вакуумі, відрізняється міцністю, він значно міцніше утримується на різаку. Насичення середовища МОТЗ киснем (киснем) підвищує стійкість інструмента під час різання сталей 40X та 45 приблизно у 2-4 рази і при цьому має місце накопичення кисню в поверхневій плівці, що свідчить про інтенсивність окисних процесів під час різання. Саме наявність окисних та вуглеводневих плівок сприяє зменшенню сил тертя і адгезійної складової між інструментом і заготовкою.

Значної уваги в даній роботі приділялось питанню контролю складу і структури межових плівок на оброблюваних металічних поверхнях. Аналіз хімічного складу і структури таких поверхонь проводили одним із сучасних, емісійних методів діагностики поверхонь, а саме електронною Оже-спектроскопією. Оже-аналіз поверхні сталейних зразків, оброблених різанням показав, що їх поверхня містить підвищену кількість карбону (С), сульфур (S) та кисню (O). Вона майже повністю окиснена. У більш глибоких поверхневих шарах вміст кисню падає, але у той же час зростає кількість ферума. Для визначення профілю концентрації первнів за глибиною поверхневого шару проводили розпилення металу з поверхні зразка за допомогою йонної «гармати». Зміну елементного складу на дні кратера, створеного пучком інертного газу – аргону, визначали за амплітудою Оже-піків. Швидкість

розпилення складала – 0,5 нм/хв. Оже-аналіз за глибиною поверхні в декілька атомних шарів виявив у всіх зразків підвищений вміст карбону, кисню і сульфуру. Відносно насичення поверхні обробленого металу карбоном можна лише припускати ймовірні причини цього явища, зокрема:

1) хемосорбовані поверхнею органічні молекули МОТЗ за високих контактних навантажень та температур технологічних процесів утворюють вільні родні з високою реакційною здатністю атомів карбону до ювенільної поверхні металу;

2) дифузія карбону із інструментального матеріалу в оброблюваний матеріал, активований термо-хемо-механічними процесами;

3) аллотропічне перетворення α -ферума в γ -ферум, що веде до певного розчинення карбідів у австеніті;

4) зростання пластичності контактних шарів оброблюваного металу і стружки сприяє різкому збільшенню градієнта концентрацій карбону на межі розділу фаз цементит-ферит.

Накопичення кисню в поверхневому шарі оброблюваного металу свідчить про інтенсивні окисні процеси, які ведуть до утворення пластичних оксид-гідроксильних плівок, а отже і до зменшення сил тертя та адгезії між інструментом і заготівкою. Вміст атомів первнів в поверхневому шарі змінювався за такою послідовністю: в найбільшій мірі – карбон, потім кисень і сульфур, а в найменшій мірі – ферум. Причому, кількість С, О і S у цьому шарі зменшується впродовж 5-10 хв. травлення поверхні в декілька разів, тоді як кількість Fe різко зростає у часі. Таким чином, на глибині декількох атомних шарів хімічний склад оброблених зразків металу різко відрізняється від складу поверхні і основного матеріалу.

ВИКОРИСТАНІ ЛІТЕРАТУРНІ ДЖЕРЕЛА ІНФОРМАЦІЇ

1. Абрамзон А. А. Поверхностно-активные вещества: Синтез, анализ, применение / А. А. Абрамзон. – Л. : Химия, 1988. – 200 с.
2. Авіаційні палива, мастильні матеріали, технічні рідини. Терміни та визначення : ДСТУ 3464-96. – [Чинний від 01.01.1998]. – К. : Управління Держспоживстандарту України, 1996. – 26 с.
3. Андріішин М. П. Газ природний, палива та оливи: Монографія / М. П. Андріішин, Я. С. Марчук, С. В. Бойченко. – Одеса : Астропринт, 2010. – 232 с.
4. Бойченко С. В. Моторные топлива и масла для современной техники : монографія / С. В. Бойченко, С. В. Иванов, В. Г. Бурлака. – К. : НАУ, 2005. – 216 с.
5. Бюлер К. Органические синтезы / К. Бюлер, Д. Пирсон. – М. : Мир, 1973. – Ч. 1. – 622 с. ; Ч. 2. – 592 с.
6. Виноградова И. Э. Противоизносные присадки к маслам / И. Э Виноградова. – М.: Химия, 1972. – 272 с.
7. Вітчизняні мастильні матеріали: нові базові компоненти для якісних мастильних композицій / [В. І. Кириченко, Л. М. Кириченко, Г. О. Сіренко, В. П. Свідерський] // Тези допов. міжнар. наук.-техн. конф. «Зносостійкість і надійність вузлів тертя машин». – Хмельницький. – 17-19. 10. 2001. – Хмельницький, 2001. – С. 49-51.
8. Вплив олеїнової кислоти на фізико-хімічні властивості композицій на основі ріпакового масла / [Т. В. Дмитрієва, Л. О. Сироватка, Р. Л. Гайдук, В. І. Бортницький] // «Композиц. полімер. матеріали». – 2001. Т. 23. – № 2. – С. 125-130.
9. Главаті Л. О. Мастила на основі рослинних олій (огляд) / Л. О. Главаті // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 1999. – № 4. – С. 15-21.
10. Горючие, смазочные материалы : Энциклопедический толковый словарь-справочник / Под ред. В. М. Школьников. – М. : ООО«Издательский центр «Технинформ» Междун. Академии Информатизации», 2007. – 736 с.
11. Дмитрієва Т. В. Властивості ріпакового масла як базової основи для створення технологічних композицій / Т. В. Дмитрієва, Л. О. Сироватка, В. І. Бортницький // «Композиційні матеріали». – 2000. – XXII. – № 2. – С. 156-159.
12. Дмитриева Т. В. Композиции на основе рапсового масла и функциональных добавок / Т. В. Дмитриева, Л. А. Сыроватка, В. И. Бортницкий // Трение и износ. – 2001. – Т. 22. – № 6.– С. 693-698.
13. Дмитрієва Т. В. Властивості технологічних композицій на основі поліоксипропіленгліколів і ріпакового масла / Т. В. Дмитрієва, Л. О. Сироватка, В. І. Бортницький // Композиційні полімерні матеріали. – 2003. – Т. 25 – № 1. –

С. 66-71.

14. Дмитриева Т. В. Влияние трибополимеризующейся присадки на диспергирующие и антифрикционные свойства бинарных систем на основе рапсового масла / Т. В. Дмитриева, Л. А. Сыроватка, Р. Л. Гайдук // Трение и износ. – 2003. – Т. 24. – № 6. – С. 661-665.

15. Дмитриева Т. В. Влияние ультразвука на свойства системы рапсовое масло – моноэтаноламин / Т. В. Дмитриева, Л. А. Сыроватка, В. И. Бортницкий // ХТТМ. – 2004. – № 6. – С. 29-31.

16. Дмитриєва Т. В. Композиції на основі олігомерів та ріпакового масла як основи нових екологічно безпечних середовищ / Т. В. Дмитриєва, Л. О. Сыроватка // Збірник праць II Міжнарод. н-т. конф. «Композиційні матеріали». – 5-7 июня 2001. Г. Киев. – С. 93.

17. Дмитриева Т. В. Новые экологически безопасные технологические материалы на основе рапсового масла / Т. В. Дмитриева, Л. А. Сыроватка // Трение и износ. – 2000. – Т. 21. – № 2. – С. 219-224.

18. Дмитриева Т. В. Физико-химические свойства бинарных систем на основе полимеризующейся присадки и рапсового масла / Т. В. Дмитриева, Л. А. Сыроватка, Р. Л. Гайдук // Полімерний журнал. – 2004. – Т. 26. – № 2. – С. 139-143.

19. Дмитриева Т. В. Новые полидисперсные системы на основе рапсового масла и функциональных добавок / Т. В. Дмитриева, В. И. Бортницкий // Трение и износ. – 2004. – № 3. – С. 304-311.

20. Евдокимов А. Ю. Смазочные материалы в техносфере и биосфере : экологический аспект / А. Ю. Евдокимов, И. Г. Фукс, И. А. Любинин. – К. : Аттика-Н, 2012. – 292 с.

21. Жири тваринні і рослинні та олії: ДСТУ ISO 660:2009; 662:2004; 3960:2001; 3961:2004; 5509:2002; 6800:2001; 6884:2002; 6886:2003; 8534:2004; 15267: 2008; Олії ДСТУ 2575-94; 4350-2004; 4455:2005; 4568:2006; 4569:2006; 4633:2006; 5062:2008. – К. : Держспоживстандарт України. – Т. 1, кн. 2. – С. 124-127. – (Національні стандарти України).

22. Зношування металічних поверхонь при мащенні полікомпонентними композиціями на основі хімічно-модифікованої ріпакової оливи / [Г. О. Сіренко, О. В. Кузишин, Л. Я. Мідак, Л. М. Кириченко, В. І. Кириченко] // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т. 8. – № 3. – С. 641-650.

23. Ищук Ю. Л. Технология пластичных смазок / Ю.Л. Ищук. – К.: Наукова думка, 1986. – 248 с.

24. Кламанн Д. Смазки и родственные продукты. – Пер. с англ. / Д. Кламанн. – М. : Изд-во Химия, 1988. – 488 с.

25. Кириченко В. І. Нові мастильно-охолоджувальні засоби для механічної

обробки металів: проблеми одержання і застосування / Л. М. Кириченко, В. І. Кириченко, В. П. Свідерський // Вісник Технологічного ун-ту Поділля. – Хмельницький : ТУП, 2001. – № 3, ч. I. – С. 95-99.

26. Кириченко Л.М. Теплотехнічні, триботехнічні і технологічні характеристики мастильних матеріалів на основі нових базових олів / Л. М. Кириченко, В. І. Кириченко, В. П. Свідерський, В. В. Ковтун // Проблеми трибології. – Хмельницький : ТУП, 2002. – № 1. – С. 34-39.

27. Кириченко Л. М. Хіміко-технологічні аспекти переробки ріпакової олії в базові матеріали для паливно-мастильної галузі / Л. М. Кириченко, Г. О. Сіренко, В. І. Кириченко, В. П. Свідерський // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск : УГХТУ, 2004. – № 2. – С. 171-178.

28. Кириченко Л. М. Нова технологія та екологічні аспекти одержання мастильних матеріалів комбінуванням продуктів метанолізу та сульфидування рослинних олій / Л. М. Кириченко // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск : УГХТУ, 2003. – № 6. – С. 163-169.

29. Кириченко В. В. Триботехнічні аспекти використання технічних рослинних олій в галузі мастильних матеріалів / В. В. Кириченко, О. М. Полумбрик, В. І. Кириченко // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск : УГХТУ, 2006. – № 5. – С. 194-200.

30. Кириченко В. В. Переестерифікація технічних олій олігомерними гліколями як напрямок їх переробки в нові біоматеріали із визначеними властивостями / В. В. Кириченко, О. М. Полумбрик, В. І. Кириченко // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск : УДХТУ, 2007. – № 6. – С. 102-107.

31. Кириченко В. В. Хіміко-технологічні аспекти комплексної переробки технічних олій на нові екологічно безпечні продукти / В. В. Кириченко, О. М. Полумбрик, В. І. Кириченко // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск : УДХТУ, 2008. – № 1. – С. 141-144.

32. Кириченко В. В. Якісні біоматеріали з технічних олій: Стан і перспективи переробки / В. В. Кириченко, О. М. Полумбрик, В. І. Кириченко // Хімічна промисловість України. – К., 2008. – № 3. – С. 9-18.

33. Кириченко В. В. Мастильно-охолоджувальні засоби із технічних олій: функціональні властивості та їх вплив на ефективність обробки металів / В. В. Кириченко, О. М. Полумбрик, В. І. Кириченко // Хімічна промисловість України. – К., 2008. – № 4. – С. 17-25.

34. Кириченко В. В. Особливості системного підходу до комплексної переробки соєвої олії на біосинтетичні мастильні матеріали із визначеними властивостями / В. В. Кириченко, О. М. Полумбрик, В. І. Кириченко // Хімічна промисловість України. – К., 2008. – № 5. – С. 14-22.

35. Кириченко В. В. Технологічні основи переробки технічних олій на

мастильно-охолоджувальні засоби для обробки металів / В. В. Кириченко, О. М. Полумбрик, В. І. Кириченко // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – К., 2008. – № 5. – С. 35-43.

36. Кириченко В. В. Комплексная переработка растительных масел и производство смазочно-охлаждающих средств для обработки металлов. Ч. 1. Научно-технические основы производства / В. И. Кириченко, В. В. Кириченко // Масложировой комплекс. – Днепропетровск : Эксперт-Агро, 2010. – № 1 (28). – С. 39-44.

37. Кириченко В. В. Комплексная переработка растительных масел и производство смазочно-охлаждающих средств для обработки металлов. Ч. 11. Технологический процесс производства и эффективность использования продукции / В. И. Кириченко, В. В. Кириченко // Масложировой комплекс.– Днепропетровск : Эксперт-Агро, 2010. – № 2 (29). – С. 43-49.

38. Кириченко В.І. Технології перероблення технічних олій на біосинтетичні матеріали та раціонального їх використання / В.І. Кириченко, С.В. Бойченко // 36. праць наук.-практ. конф. Казантип – Еко-2011: Екологія, енерго- і ресурсосбереження, охорона навколишнього середовища. – Харків, Укр.ДНТЦ "Енергосталь", 2011. – С. 118-125.

39. Кириченко В. І. Біосинтетичні матеріали із технічних олій в контексті екобезпечних технологій одержання і використання / К. В. Бондаренко, С. В. Бойченко, В. І. Кириченко // 36. наукових праць Вінницького національного аграрного ун-ту. Серія : Технічні науки, -2011. - Вип. 7– С. 44-50.

40. Кириченко В. І. Композиційні мастильні матеріали із технічних олій: нанотехнології одержання і використання / В.І. Кириченко // Проблеми трибології. Міжн. наук-техн. журнал. –Хмельницький :ХНУ, 2012, № 2. – С. 67-73.

41. Кириченко В. І. Мастильні матеріали із технічних олій: Технологічні та трибологічні аспекти / В. І. Кириченко, С. В. Бойченко, Л. М. Кириченко // Науково-техн. журнал НАУ Наукоємні технології. – Київ: НАУ. – 2012. – № 3. – С. 45-51.

42. Кириченко В. І. Композиційні мастильні біоматеріали із технічних олій: трибохімічні аспекти їх ефективного використання / В. І. Кириченко // Вісник Хмельницького національного ун-ту. – Хмельницький : ХНУ, 2012. – № 3. – С. 71-78.

43. Кириченко В.И. Комплексная переработка растительных масел и производство СОС для обработки металлов: Сообщение 2. /В.И. Кириченко, В.П. Нездоровин, Г.С. Поп // Вісник ХНУ. – Технічні науки – Хмельницький: № 5, 2013. – С. 93-100.

44. Кириченко В. И. Комплексная переработка технических растительных масел: Концепция, методы и технологии / В. И. Кириченко, С. В. Бойченко, Л.М. Кириченко, В. П. Нездоровин // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – научно-техн. журнал НАН Украины, – К.: 2013.- №4 – С. 31-40.
45. Кулиев А. М. Химия и технология присадок к маслам и топливам / А. М. Кулиев. – Л. : Химия, 1985. – 312 с.
46. Логвиненко П. Н. Трибологические свойства технологических смазок на основе рапсового масла, продуктов и отходов его переработки / П. Н. Логвиненко, В. В. Бойко и др. (Ин-т химии ВМС НАН Украины) // Мир техники и технологий – 2011, № 9. – С. 58-60.
47. Манг Т. Смазки: Производство, применение, свойства : Справочник / Т. Манг, У. Дрезель, – СПб. : ЦОП «Профессия», 2010. – 944 с.
48. Матвеевский Р. М. Смазочные материалы. Антифрикционные свойства. Методы испытаний / Р. М. Матвеевский, В. Л. Лашхи, И. А. Буяновский. – М. : Машиностроение, 1989. – 275 с.
49. Матеріали мастильні. Оливи індустріальні та споріднені продукти (клас L). Класифікація (ISO 6743-0:1981, MOD): ДСТУ 4128:2002. – [Чинний від 2004-09-01]. – К. : Держспоживстандарт України, 2004. – 8 с.
50. Мур Д. Основы и применения трибоники / Д. Мур. – М. : Изд-во Мир, 1978. – 346 с.
51. Нафтопродукти. Метод визначення біорозщеплюваності (SECL 33-A-93, NEQ): ДСТУ 4247:2003. К. : Держспоживстандарт України, 2004. – [Чинний від 2004-10-01]. – 10 с.
52. Немашкаленко В. В. Электронно-микроскопические исследования поверхностных слоев трения / В. В. Немашкаленко, В. В. Горский и др. // Металлофизика. – 1984, Т.6. – № 6. – С. 93-95.
53. Нефтепродукты: ГОСТ 20284-74; ГОСТ 1929-87; ГОСТ 33-2000. Определение кинематической вязкости и расчет динамической вязкости; определение цвета.
54. Паливо-мастильні матеріали, технічні рідини та системи їх забезпечення / Упорядник В. Я. Чабанний. – Кіровоград : Центрально-Українське видавництво, 2008. – 500 с.
55. Папок К. К. Словарь по топливам, маслам, смазкам, присадкам и спецжидкостям / К. К. Папок, Н. А. Рогозин. – М. : Химия, 1986. – 326 с.
56. Пат. 71073 Україна, С 10 М 129/56, С 10 М 133/08, 135/00. Пластична паста подвійного призначення для процесів механічної обробки металів / В. І. Кириченко, Л. М. Кириченко, В. П. Свідерський. – Заявл. 16.07.2003 . ; опубл. 15.11.2004 ., Бюл. № 11.
57. Пат. 65753 Україна, С 10 М 177/00, 111 /06, С 07 С 67/00, 319/24. Спосіб

одержання базової оливи для мастильних композицій / В. І. Кириченко, Л. М. Кириченко, В. П. Свідерський. – Заявл. 24.04.2003 . ; опубл. 15.18.2005 ., Бюл. № 8.

58. Пат. 65014 Україна, С 10 М 115/00, С 10 М 101/04, С 10129/08, С 10 М 137/00. Мастильна композиція / В. І. Кириченко, Л. М. Кириченко, В. П. Свідерський. – Заявл. 24.04.2003 . ; опубл. 15.09.2006 ., Бюл. № 9.

59. Пат. 84484 Україна, С 10 М 177/00, 105/00; С 07 С 67/00, С 11 С 3/00. Спосіб одержання базових для галузі мастильних матеріалів біосинтетичних олив / В. В. Кириченко, В. І. Кириченко. – Заявл. 15.02.2007 . ; опубл. 27.10.2008 ., Бюл. № 20.

60. Пат. 91623 Україна, С 10 М 177/00, 111/00, 141/00; С 07 С 67/00, 319/00. Спосіб одержання базових для галузі мастильних матеріалів біосинтетичних олив-присадок поліфункціональної дії / В. В. Кириченко, В. І. Кириченко, О. М. Полумбрик. – Заявл. 24.12.2008 . ; опубл. 25.06.2010 ., Бюл. № 12.

61. Патент на корисну модель «Мастильна композиція «Глірапсол-nS-MAPN». Висновок про видачу патенту за заявкою № 201309224; 19.11.2013, № 24919/ЗУ/13.

62. Порохов В. С. Определение толщины масляной пленки в контакте деталей машин / В. С. Порохов // Детали машин ; респ. сборник. – К.: Техніка, 1979. – Вып. 29. – С. 102-114.

63. Порохов В. С. Пьезокоэффициенты вязкости минеральных и синтетических смазывающих масел / В. С. Порохов. – Журнал Машиностроение, 1980. – № 2. – С. 88-92.

64. Порохов В. С. Трибологические методы испытаний масел и присадок / В. С. Порохов. – М. : Машиностроение, 1983. – 183 с.

65. Проблеми хімотології. Матеріали I-ої Міжн. НТ конф. – Київ, Вид-во НАУ, 2006. – 343 с.

66. Проблеми хімотології. Матеріали II-ої Міжн. НТ конф. – Київ, Вид-во НАУ, 2008. – 410 с.

67. Проблеми хімотології. Матеріали III-ої Міжн. НТ конф. – Київ, НАУ, вересень 2010 р., Вид-во «Астропринт», Одеса, 2010. – 324 с.

68. Проблеми хімотології. Матеріали IV-ої Міжн. НТ конф. – Київ, НАУ, вересень 2012 р. Вид-во «Астропринт», Одеса, 2012. – 416 с.

69. Проблеми хімотології. Монографія – матеріали V-ої Міжн. НТ конф.(жовтень 2014 р.). – Київ, Вид-во НАУ, 2014 р. – 370 с.

70. Раціональний метод оптимізації нових мастильних композицій / [Л. М. Кириченко, Г. О. Сіренко, В. І. Кириченко, В. П. Свідерський] Матеріали 39-го Міжнарод. семінару по моделюванню та оптимізації композитів «Раціональний експеримент у матеріалознавстві». – 2000. С. 54-55.

71. Регулювання полярності і функціональних властивостей мастильних матеріалів на основі ріпакової оливи в результаті обробки їх електромагнітним полем / [Л. М. Кириченко, В. І. Кириченко, В. П. Свідерський, Г. О. Сіренко, В. І. Ковтун] // Зб. «Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах». – Хмельницький: Технол.ун-т Поділля, 2002. Вип. 9. – Т. 1. – С. 100-103.

72. Сіренко Г. О. Створення мастильних матеріалів на основі сульфидованої оксиетильованої ріпакової оливи / Г. О. Сіренко, О. Л. Сав'як // Тези допов. десятої української конференції з високомолекулярних сполук. – К.: Ін-т високомол.сполук НАНУ, 2004. – С. 162.

73. Сіренко Г. А. Влияние концентрации серы на реологические и триботехнические свойства рапсового масла / Г. А. Сіренко, О. Л. Сав'як, А. В. Шийчук // Трение и износ. – 2006. – Т. 27, № 6. – С. 659-664.

74. Сіренко Г. О. Дослідження рослинних олив у якості мастильних матеріалів / Г. О. Сіренко, О. Л. Сав'як // Полімерний журнал. – 2006. – Т. 28, № 1. – С. 69-71.

75. Сіренко Г. О. Зношування металічних поверхонь при мащенні полікомпонентними мастилами на основі хімічно модифікованої олії / Г. О. Сіренко, О. В. Кузишин, Л. Я. Мідак, В. І. Кириченко // Фізика і хімія твердого тіла. – Ів.-Франківськ : Прикарпатський нац.- ний унів-тет, 2007. – Т. VIII, № 3. – С. 641-650.

76. Сіренко Г. О. Властивості мастильних наноплівочок під час надвисоких тисків: Монографія / Г. О. Сіренко, В. І. Кириченко, О. В. Кузишин – За редакцією Г. О. Сіренка. – Івано-Франківськ: ППІ Петраш К. Т., 2015. – 336 с.

77. Смазочно-охлаждающие технологические средства для обработки металлов: Справочник / С. Г. Энтелис, Э. М. Берлинер, В. А. Горлевский[и др.] – М. : Машиностроение, 1995. – 496 с.

78. Смазочная композиция. Пат. 8003584 США, МПК C10M 133/06 (2006.01), C10L 1/22 (2006.01), Devlin Mark T., Jao Tze-chi / Afton Chemical Corp. №11/457603; Заявл.14.07.2006; Опубл. 23.08.2011; НПК 508/486.

79. Современная трибология: итоги и перспективы / Под ред. К. В. Фролова. – М. : УРСС/ЛКИ. – 2007. – 480 с.

80. Сыроватка Л. А. Новые экологически безопасные технологические среды и смазочные материалы на основе рапсового масла / Л. А. Сыроватка, Т. В. Дмитриева // Трение и износ. – 2000. – Т. 21, № 2. – С. 219-224.

81. Технология переработки жиров / Под ред. Н. С. Арутюняна. – М. : Химия, 1985. – 412 с.

82. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение : справ. издание / К. М. Бадыштова, Я. А. Берштадт, Ш. К. Богда-

нов [и др.]; под ред. В. М. Школьников. – М. : Химия, 1989. – 432 с.

83. Тютюнников Б. Н. Химия жиров: учебник для ВУЗов / Б. Н. Тютюнников, З. И. Бухштаб, Ф. Ф. Гладкий [и др.]. – 3-е изд., перераб. и доп. – М. : Колос, 1992. – 448 с.

84. Хайнике Г. Трибохимия / Г. Хайнике. – М. : Мир, 1987. – 584 с.

85. Хіммотологія: Навч.-метод. посіб. / С. В. Бойченко, Л. М. Черняк, Н. М. Кучма, В. В. Єфіменко. – К. : НАУ, 2006. – 157 с.

86. Хіммотологія та інженерне забезпечення використання газу і паливно-мастильних матеріалів: Навч. посіб. / С. В. Бойченко, Л.М. Черняк, І.А. Любінін [та ін.]. – К. : НАУ, 2014. – 276 с.

87. Хімічна структура та антифрикційні властивості рослинних олій та їх хімічних модифікацій / [Г. О. Сіренко, О. В. Кузишин, О. Г. Сіренко, О. В. Шийчук, В. І. Кириченко] // Математичні методи в хімії і біології. – Івано-Франківськ: 2013. – Т. 1, № 1. – С. 33-51.

88. Шибряев С. Б. Повышение эффективности триботехнического действия присадок и их композиций в маслах с помощью О-содержащих ПАВ // Химмотология – теория и практика рационального использования ГСМ в технике. / С.Б. Шибряев, И. Г. Фукс, А. М. Капустин, В. Л. Немец – М. : Химия, 1991. – С. 82-88.

89. Шилова О. А., Шилов В. В. // Наноккомпозити, наноматеріали, нанотехнології. – 2003. Т. 1 – №1. С. 9-83.

90. Шпеньков Г. П. Физикохимия трения / Г. П. Шпеньков : под ред. Д. Н. Гаркунова. – Минск : Изд-во БГУ, 1978. – 204 с.

91. Янчак К. Пьезокоэффициент вязкости масла в динамических условиях / К. Янчак, С. Хофман // Трение и износ. – 1982. – № 1. – С. 83-93.

92. Adhvaryu A. Epoxidized soybean oil as a potential source of high-temperature lubricants / A. Adhvaryu, S.Z. Erhan // Ind. Crops Prod.–15. - 2002. – P. 247-254.

93. ASTM D5293 (2008). Standard Test Method for Apparent Viscosity of Oils and Base Stocks Between – 5 and – 35 degree C Using Cold-Cranking Simulator.

94. Bhushan B. Nanotribology: friction, wear and lubrication at the atomic scale / B. Bhushan, J. N. Israelachvili // Nature. 1996, - Vol. 374. – P. 607-617.

95. Cameron A. Lubricant chemistry and tribology chemistry – boundary and extreme pressure lubrication / A. Cameron // Tribology – friction, lubrication and wear. Fifty years on. – London : Institution of mechanical Engineers Ed., –1987.–Vol. 1. – P. 355-364.

96. Czichos H. Failure criteria in thin film lubrication: the concept of a failure surface / H. Czichos. – Tribology, – , 14 (1974).

97. Ciantar C. The Influence of Lubricant Viscosity on the Wear of Hermetic Compressor Components in HFC-134a Environments / C. Ciantar, M. Hadfield, A.M. Smith, A. Swallow // *Wear.* – 1999 (236), issue 1-2, 1-8.
98. Dresel W. H. Biologically degradable lubricating greases based on industrial crops / W. H. Dresel. // *Ind. Crops Prod* –2.- 1994. – P. 281-288.
99. Dwivedi M. C. Total vegetable oil based greases prepared from castor oil / M. C. Dwivedi; Smita Sapre. // *Synthetic Lubrication Vol.19* – 2002.- №3 – P. 229-241.
100. Erhan S. Z. Bio-Based Industrial Fluids and Lubricants / S. Z. Erhan, J. M. Perez. – Eds. AOCS Press, IL, 2002. – 385 p.
101. Fast-Recovery Viscometer: US Patent no. 6584831, Int. Cl. G01N 11/10. Publ. 21.12.2001. – <http://uspto.gov> / R. E/ Kasameyer and W. Warren.
102. Fox N. J. Boundary lubrication properties of oxidized sunflower oil/ N. I. Fox, G. W. Stachowiak. // *Lubrication Engineering*. 2003 – 59 (2),. – P. 15-20.
103. Gangule N. G. Total vegetable oil greases / N. G. Gangule, M. C. Dwivedi // *Synthetic Lubrication*. 2001. – Vol.17 (4), – P. 333-349.
104. Gajewski J. Влияние диалкилдитиофосфора цинка на свойства минеральных и синтетических моторных масел / J. Gajewski, M. Glodowski (Допов. 2 Міжн. конф. по трибології ICAT-2008, Сінгапур // *Tribol. Int.* – 2010, 43, № 5-66. С. 1012-1016.
105. George S. Effect of Diesel Soot on Lubricant Oil Viscosity / S. George, S. Balla, V. Gautam, M. Gautam // *Tribology International*. – 2007 (40), issue 5, 809-818.
106. Herdan J. M. Rolling fluids based on vegetable oils. // *Synthetic Lubrication* / I. M. Herdan. – 1999.– Vol.16 (3).. – P. 201-210.
107. Honary L. A.T. An investigation of the use of soybean oil in hydraulic systems / L. A. T. Honary. // *Bioresource Tech.*, 1996, Vol. 56, – p. 41-47.
108. In-Line Viscometer: US Patent no. 5959196, Int. Cl. G01N 11/12. Publ. 28.09.1999. – <http://uspto.gov> / R. Norcross.
109. Isbell T. A. Oxidative stability index of vegetable oils in binary mixtures with meadow foam oil / T. A. Isbell, T. P. Abbot, K. D. Carlson. // *Ind. Crops Prod.* - 1999, – 9 – P. 115-123.
110. Kabuya A. Comparative analysis of the lubricating power of certain vegetable oils with mineral / A. Kabuya, Ch. Haesen // *Mater. Tech.* – 1995. – Vol. 83. – P. 31-38.
111. Komolov S.A. Total current spectroscopy of surfaces / S. A. Komolov // Gordon and Breach Publishers, 1992. – 317 p.
112. Lauer J. L. Lubricants and lubricant additive shear studied under operating frictions by optical and infrared spectroscopic methods / J. L. Lauer, Y. J.

Ahn // Tribology transactions. – 1988. – Vol. 31, № 1. – P. 174-185.

113. Lavate S. S. Tribology Data Handbook / S. S. Lavate, K. Lal, and C. Huang.; – CRC Press, Boca Raton, FL, 1997. – 316 p.

114. Luo Renzhi. Трибологические свойства смазки / Renzhi Luo, Daheng Mao, Chen Shi (Central South University, China) // Petrol. Process. and Petrochem. – 2011, 42, № 2. – с. 78-82.

115. Lubricants and Lubrication, 2nd /ed Edited by Th. Mang and W. Dresel, WILEY-VCH VerlagGmbH. Weinheim. 2006. – 586 p.

116. Lappö Mōki Eero, Stenmoric Cieri, Linden Karl – Erik. Lubricating oil from rapessed oil // Biomass Energy and Ind.: 8-th Eur. Conf. 2/ – Lisbon, 9-13. 10. 89. London-New York, – P. 891.

117. Michalezewski R. Решение трибологических проблем с помощью экологически чистых смазочных композиций / R. Michalezewski, W. Piekoszewski // Tribol. int.. – 2009, 42, № 4. – С. 554-560.

118. Modern Tribology Handbook / ed. by B. Bhushan. Boca-Raton : CRC Press, 2001. – Vol. 1-2. – 1760 p.

119. Mortier R. M. Chemistry and Technology of Lubricants / R. M. Mortier, S. T. Orzulik.: – Eds. Blackie and Son Ltd. – Glasgow, 1997. – 610 p.

120. Oiu Jianwei. Трибологические свойства производных дитиокарбамата / J. Oiu, J. Li, X. Zhou (Petrochina Lanzhou Lubricating Oil R-D. Institute) // Petrol. Process. and Petrochem. – 2010, 41, № 3. – С. 57-59.

121. Patent WO 2000005327 U.S.A. A process for producing biodiesel lubricants, and fuel and lubricant additives in a critical fluid medium / Ginosar D.M. and Fox R.V.– 2000.

122. Patent WO 2003027212 U.S.A. Environmentally friendly lubricants containing modified vegetable oils / I-C.Chin, S.Gunsel, P.Lacey – 2003.

123. Pan QiuHong. Влияние наночастиц меди на трибологические свойства смазочного масла / QiuHong Pan, Xifeng Zhang (Jiangsu University, Zhenjiang, China) //Rare Metal Mater. and Eng.. – 2010, 39, № 10. – с. 1711-1714.

124. Persson B. N. J. Theory of friction on the origin of the stic-slip motion of lubricated surfaces / B.N.J. Persson // Chem. Phys. Letters, - 1996, - Vol. 254. – P. 114-121.

125. Reichelt M. Исследования смазочных масел с различными присадками (Nanoindentation, TEM and ToF-SIMS studie...) // M. Reichelt, U. Gunst // Wear. – 2010, 268, № 11-12. – С. 1205-1213.

126. Rudnick L.R. – Lubricant Additives: Chemistry and Application / L.R. Rudnick. – Ed. Macel Dekker. – New York, 2003. – 550 p.

127. Rudnick L. R. Synthetics, Mineral Oils and Bio-Based Fluids / L. R. Rudnick; Ed. Marcel Dekker. – New York, 2005. – 680 p.

128. Stepina Vaclav. Lubricants and special fluids / V. Stepina, V. Vesely. – Amsterdam ; London ; New York ; Tokio, 1992. – 700 p.
129. Serrato R. Effect of Lubricant Viscosity on Mechanical Vibration of Roller Bearings / R. Serrato, M.M. Maru, L.R. Padove // Tribology International. 2007 (40), issue 8, 1270-1275.
130. Tonck A. Mechanical behavior of tribochemical films under a cyclic tangential load in a ball-flat contact / A. Tonck, Ph. Kapsa, J. Sabot // Journal of tribology. – 1986. – Vol. 108, № 1. – P. 117-122.
131. Tomaru M. Effects of oxygen on the load – carrying action of some additives / M. Tomaru, S. Hironeka, T. Sakurar. – Wear, 41, 117 (1977).
132. Truhan J.J. The Effect of Lubricating Oil Condition on the Friction and Wear of Ring and Cylinder Liner Materials Bench Test / J.J. Truhan, Qu Jun, P.J. Blau // Wear. – 2005 (59), issue 7-12, 1048-1055.
133. Vizintin J. Lubricating properties of rapeseed oils compared to mineral oils under a high load oscillating movement / Y. Vizintin, A. Arnsek, T. Ploy // Synthetic Lubrication. 2000 – Vol. 17 (3). – P. 201-217.
134. Сулима І.В. Тверді мастильні матеріали (огляд) / І.В. Сулима, Г.О Сіренко // Вісник Прикарпатського національного університету ім. Василя Стефаника. Сер. Хімія. – Вип. XX, 2016. – С.4-18.
135. Сіренко Г.О. Вплив природи та параметрів розподілу за розмірами частинок графітів на фізико-механічні властивості полімерних композитів на основі ароматичного поліаміду / Г.О. Сіренко, І.В. Сулима, Л.М. Солтис, В.П. Свідерський // Фізика і хімія твердого тіла. – 2016. – Т. 17, №4. – С. 611-620
136. Російсько-український технічний словник. – 58 тис. термінів / Укладач Дмитро Коновалюк. – Луцьк: Візор, 1993. – 1047 с.
137. Основи сучасної української хімічної термінології та номенклатури: Довідник / Б.М. Гуцуляк, Т.Р. Татарчук, Г.О. Сіренко та ін. / Під ред. Б.М. Гуцуляка та Г.О. Сіренка. – Івано-Франківськ: Вид. Третяк І.Я., 2009. – 206 с.
138. Російсько-український словник наукової термінології: математика, фізика, техніка, науки про землю та космос / В.В. Гейченко, В.М. Завірюхіна, О.О. Зеленюк та ін. – Київ: Наукова думка, 1998. – 890 с.
139. Козирський В., Щендеровський В. Українсько-англійсько-німецько-російський словник фізичної лексики. – Біля 30 тис. лексем. – Київ: Рада, 1996. – 939 с.
140. Словник української мови / В.М. Білоноженко, А.А. Бурачок, Г.М. Гнатюк та ін./ Кер. В.В. Німчук та ін. / Відпов. ред. В.В. Жайворонок. – Київ: ВЦ «Просвіта», 2012. – 1317 с.

141. Ковальський Іван. Англо-німецько-французько-український хемічний словник. – У 2-х том. – Львів: Наукове тов-во ім. Шевченка, 1999. – Т.1 – 669 с. Т.2. – 387 с.

Рекомендована література для програмного вивчення курсу:

1. Кириченко В. І., Сіренко Г. О., Кириченко В. В. Сучасні паливно-мастильні матеріали : стан та поступ розвитку ч. I. Паливні матеріали. – Івано-Франківськ : Супрун В. П., 2016. – 208 с.
2. Кириченко В. І., Сіренко Г. О., Кириченко В. В. Сучасні паливно-мастильні матеріали : стан та поступ розвитку ч. II. Мастильні матеріали. – Івано-Франківськ : Супрун В. П., 2017. – 288 с.

Рекомендовані літературні джерела інформації для поглибленого вивчення спеціального курсу: «Фізико-хімія паливно-мастильних матеріалів»

1. Авдеев Д.Т. Трение покоя полимерных материалов / Д.Т. Авдеев, А.А. Кутьков, А.К. Курочка [За ред. А.П. Зарецкова]. – Ростов на Дону: Изд-во Ростовского ун-та, 1978. – 128 с.
2. Авдеенко М.А. Конструкционные материалы и изделия на основе углерода / М.А. Авдеенко, В.Д. Белогорский, Г.Н. Багров и др. – Москва: Металлургия, 1970. – 64 с.
3. Аксёнов А.Ф. Трение и изнашивание металлов в углеводородных жидкостях / А.Ф. Аксёнов. – Москва: Машиностроение, 1977. – 150с.
4. Алисин В.В. Трение, изнашивание и смазка: Справочник. – У 2-х кн. В.В. Алисин, А.Я. Алябьев, А.М. Архаров др. (Кн.1); В.В. Алисин, Б.М. Асташкевич, Э.Д. Браун и др. (Кн. 2). [Под ред. И.В. Крагельского, В.В. Алисина]. – Москва: Машиностроение, 1978. – 400с. (Кн. 1), 1979 – 359 с. (Кн. 2).
5. Ашкенази Е.К. Анизотропия конструкционных материалов: Справочник / Е.К. Ашкенази, Э.В. Ганов . – 2-е изд., пер., доп. – Ленинград: Машиностроение, 1980. – 248с.
6. Ахматов А.С. Молекулярная физика граничного трения / А.С. Ахматов . – Москва: Физматиздат, 1963. – 472 с.
7. Бартенев Г.М., Лаврентьев В.В. Трение и износ полимеров [Ред. С.Л. Томарченко]. – Ленинград: Химия, 1972. – 240 с.
8. Белый В.А. Трение полимеров / В.А. Белый, А.И. Свириденко, М.И. Петроковец, В.Р. Савкин [Отв. ред. Д.Н. Гаркунов]. – Москва: Наука, 1972. – 204 с.
9. Белый В.А. Трение и износ материалов на основе полимеров / В.А. Белый, А.И. Свириденко, М.И. Петроковец, В.Г. Савкин [Ред. Т.П. Ткачёва]. – Минск: Наука и техника, 1976. – 432 с.

10. Биллитт М. Индустриальные смазочные материалы / Пер. с англ. П.А. Кунина [Под ред. Л.А. Кондакова]. – Москва: Машиностроение, 1982. – 135 с.
11. Богатин О.Б. Основы расчёта полимерных узлов трения / О.Б. Богатин, В.А. Мороз, И.Н. Черский [Отв. ред. Ю.С. Уржумцев]. – Новосибирск: Наука, 1983. – 214 с.
12. Бонер К.Дж. Производство и применение консистентных смазок / Пер. с англ. А.П. Чочиа, за ред. В.В. Сеницына. – Москва: Гостоптехиздат, 1958. – 704 с.
13. Боуден Ф.П., Тейбор Д. Трение и смазка твердых тел / Пер. с англ. Н.М. Михина, А.А. Силина [Под ред. И.В. Крагельского]. – Москва: Машиностроение, 1968. – 544 с.
14. Браун Э.Д. Моделирование трения и изнашивания в машинах / Э.Д. Браун, Ю.А. Евдокимов, А.В. Чичинадзе. – Москва: Машиностроение, 1982. – 192 с.
15. Брейтуэйт Е.Р. Твердые смазочные материалы и антифрикционные покрытия / Пер. с англ. С.Д. Ключнева [Под ред. В.В. Сеницына]. – Москва: Химия, 1967. – 320 с.
16. Будников П.П. Новая керамика: Учеб. пособие / П.П. Будников, И.А. Булавин, Г.А. Выдрин и др. [Под общ. ред. П.П. Будникова]. – Москва: Стройиздат, 1969. – 312 с.
17. Буше Н.А., Копытко В.В. Совместимость трущихся поверхностей [Отв. ред. А.П. Семёнов]. – Москва: Наука, 1981. – 127 с.
18. Бялік О.М. Металознавство – 2-е вид., перероб., доп.: Підручник / О.М. Бялік, В.С. Черненко, В.М. Писаренко, Ю.М. Москаленко [В автор. ред.]. – Київ: Політехніка, 2002. – 384 с.
19. Вайнштейн В.З., Трояновская Г.И. Сухие смазки и самосмазывающиеся материалы. – Москва: Машиностроение, 1968. – 180 с.
20. Великовский Д.С. Консистентные смазки / Д.С. Великовский, В.Н. Поддубный, В.В. Вайншток, Б.Д. Готовкин [Под ред. В.В. Вайнштока]. – Москва: Химия, 1966. – 264 с.

21. Верещагин И.К. Физика твердого тела: Учебное пособие / И.К. Верещагин, С.М. Кокин, В.А. Никитенко и др. / Под ред. И.К. Верещагина. – 2-е изд., испр. – Москва: Высш. шк., 2001. – 238 с.
22. Веселовский В.С. Угольные и графитовые конструкционные материалы. – Москва: Наука, 1966. – 227 с.
23. Виноградова И.Э. Противоизносные присадки к маслам (противозадирные, противоизносные и антифрикционные). – Москва: Химия, 1972. – 272 с.
24. Виноградов В.Н. изнашивание при ударе / В.Н. Виноградов, Г.М. Сорокин, А.Ю. Албагачиев. – Москва: Машиностроение, 1982. – 192 с.
25. Волокнистые композиционные материалы / Пер. с англ. Г.С. Петелиной, И.Л. Светлова; под ред. С.З. Бокштейна. – Москва: Мир, 1967. – 284 с.
26. Вольченко В.И. Трибология: Электротермомеханические основы, анализ и синтез на нано-, микро- и миллиуровнях и технические приложения. – Учебник для вузов / В.И. Вольченко, М.В. Киндрачук, Д.А. Вольченко и др. [Под ред. А.И. Вольченка]. – Киев – Краснодар: Прикарп. нац. ун-т ім. В. Стефаника, 2015. – 372 с.
27. Воронков Б.Д. Подшипники сухого трения [Ред. Н.П. Черноусов]. – Ленинград: Машиностроение, 1968. – 140 с.
28. Воскресенский В.А., Дьяков В.И. Расчет и проектирование опор скольжения (жидкостная смазка): Справочник. – Москва: Машиностроение, 1980. – 224с.
29. Гаркунов Д.Н. Триботехника. – Москва: Машиностроение, 1985. – 424 с.
30. Геллер Ю.А., Рахштадт А.Г. Материаловедение. Методы анализа, лабораторные работы: Учебн. пособие. – 5-е изд., доп. и перероб. [Под общ. ред. А.Г. Рахштадта]. – Москва: Металлургия, 1983. – 384 с.
31. Голубев Г.А. Контактные уплотнения вращающихся валов / Г.А. Голубев, Г.М. Кукин, Г.Е. Лазарев, А.В. Чичинадзе [За науч. ред. А.В. Чичинадзе]. – Москва: Машиностроение, 1976. – 264 с.

32. Голубец В.М., Пашечко М.И. Износостойкие покрытия из эвтектики на основе системы Fe-Mn-C-B [Отв. ред. Г.А. Прейс]. – Київ: Наукова думка, 1989. – 160 с.
33. Горохов В.А. Чистовая обработка титановых сплавов. [Ред. Н.А. Розно]. – Москва: Машиностроение, 1975. – 110 с.
34. Гороховский Г.А. Полимеры в технологии обработки металлов [Отв. ред. И.Г. Носовский]. – Київ: Наукова думка, 1975. – 224 с.
35. Горячева И.Г., Добычин М.Н. Контактные задачи в трибологии. – Москва: Машиностроение, 1988. – 254 с.
36. Гуреев А.А. Химмотология: Учебник / А.А. Гуреев, И.Г. Фукс, В.Л. Лашхи. – Москва: Химия, 1986. – 368 с.
37. Докукин А.В. Износ, смазка и ремонт забойных машин / А.В. Докукин, В.Н. Истомина, Л.И. Тищенко [Ред. А.В. Астахов]. – Москва: Госнаучтехиздат л-ры по горному делу, 1961. – 168 с.
38. Евдокимов В.Д. Реверсивность трения и качество машин [Ред. Л.Е. Альпер] – Київ: Техніка, 1977. – 148 с.
39. Евдокимов В.Д., Семов Ю.И. Экзоэлектронная эмиссия при трении. – Москва: Наука, 1973. – 183 с.
40. Икрамов У.А. Расчетные методы оценки абразивного износа [Ред. И.П. Ошерова]. – Москва: Машиностроение, 1987. – 283 с.
41. Исаченков Е.И. Контактное трение и смазки при обработке металлов давлением [Ред. Ю.Л. Маркиз]. – Москва: Машиностроение, 1978. – 208 с.
42. Исследование водородного износа // Сб. статей [Отв. ред. А.А. Поляков, Ю.С. Симаков]. – Москва: Наука, 1977. – 84 с.
43. Ищук Ю.Л. Технология пластичных смазок [Отв. ред. В.В. Бутовец, ред. Э.Е. Гриценко]. – Київ: Наукова думка, 1986. – 248 с.
44. Калинин С.Л., Саковцева М.Б. Выбор пластмасс для изготовления и эксплуатации изделий: Справочник [Ред. В.П. Позина]. – Ленинград: Химия, 1987. – 415 с.
45. Канарчук В.Е. Адаптация материалов к динамическим воздействиям [Отв. ред. А.Я. Алябьев]. – Київ: Наукова думка, 1986. – 264 с.

46. Карпенко Г.В. Про фізико-хімічну механіку металів. [Відп. ред. П.О. Ребіндер, ред. Н.К. Ситник]. – Київ: Наукова думка, 1973. – 176 с.
47. Карпинос Д.М., Тучинский Л.И., Вишняков Л.Р. Новые композиционные материалы: Учеб. пособие [Под общ. ред. Д.М. Карпиноса, А.Н. Крушинского]. – Київ: Вища школа, 1977. – 312 с.
48. Карпинос Д.М. Композиционные материалы в технике / Д.М. Карпинос, Л.И. Тучинский, А.Б. Сапожникова и др. [Ред. Т.А. Кузьмук]. – Київ: Техніка, 1985. – 152 с.
49. Карролл-Порчинский Ц. Термостойкие и жаропрочные волокна и волокнистые материалы [Ред. А.М. Школьников]. / Пер. с англ. под. ред. Н.В. Михайлова. – Москва: Химия, 1966. – 239 с.
50. Киппарисов С.С., Либенсон Г.А. Порошковая металлургия: Учебник. – Изд. 2-е, перераб., дополн. – Москва: Металлургия, 1980. – 496 с.
51. Кириченко В.І., Сіренко Г.О., Бойченко С.В. Сучасні паливно-мастильні матеріали: стан та поступ розвитку. Ч.1. Паливні матеріали: Монографія. [За ред. Г.О. Сіренка]. – Івано-Франківськ: Вид. Супрун В.П., 2016. – 208 с.
52. Кириченко В.І., Сіренко Г.О., Кириченко В.В. Сучасні паливно-мастильні матеріали: стан та поступ розвитку. Ч.2. Мастильні матеріали: Монографія. [За ред. Г.О. Сіренка]. – Івано-Франківськ: Вид. Супрун В.П., 2017. – 288 с.
53. Кіндрачук М.В. Трибологія: Підручник / М.В. Кіндрачук, В.Ф. Лабунець, М.І. Пашечко, Є.В. Корбут [Ред. А. Бородавко, Р. Шульженко]. – Київ: Вид. Нац. Авіац. Ун-ту «НАУ-друк», 2009. – 392 с.
54. Кламанн Д. Смазки и родственные продукты. Синтез, свойства, применение, международные стандарты / Д. Кламанн / Пер. с англ. Г.И. Липкини. [Под. ред. Ю.С. Заславского]. – Москва: Химия, 1988. – 488 с.
55. Классификатор трибологических свойств материалов // Метод. рекомендации МР 101-83. [Ред. А.М. Трайнин]. – Москва: ВНИИНМАШ, 1983. – 23 с.
56. Композиционные материалы. – В 8-ми том. [Ред. Л. Браутман, Р. Крок] / Пер. с англ. С.С. Гиндзбург, Э.Я. Ольшанской; под ред. И.Л. Светлова (Т.1);

под ред. А.А. Ильюшина, Б.Е. Победры (Т.2); пер. с англ. Б.Р. Горобец, Т.В. Девятко, В.А. Ярцева, под ред. С.Е. Салибекова (Т.3); под ред. К.И. Портного (Т.4); под ред. Г.П. Черепанова (Т.5); под ред. Г.М. Гуняева (Т.6) и др. – Москва: Мир, 1978. – Т.1. Поверхности раздела в композитах с металлической матрицей [Ред. А.Г. Меткалф]; Т.2. Механика композиционных материалов [Ред. Г.П. Сендецки]; Т.3. Применение композиционных материалов в технике [Ред. Б.Р. Нотон]; Т.4. Композиционные материалы с металлической матрицей [Ред. К.Г. Крейдер]; Т.5. Разрушение и усталость [Ред. Л. Дж. Браутман]; Т.6. Поверхности раздела в композитах с полимерной матрицей [Ред. Е.П. Плюдеман]; Т.7. Анализ и проектирование конструкций (Ч. I) [Ред. К.К. Чамис]; Т.8. Анализ и проектирование конструкций (Ч. II) [Ред. К.К. Чамис]. – 296-566 с.

57. Композиционные материалы: Справочник [Под ред. Д.М. Карпиноса]. – Київ: Наукова думка, 1985. – 592 с.

58. Конкин А.А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. – Москва: Химия, 1974. – 376 с.

59. Конструкционные материалы на основе графита // Сб. трудов № 2 [Отв. ред. С.Е. Вяткин]. – Москва: Металлургия, 1966. – 192 с.

60. Конструкционные материалы на основе графита // Сб. трудов № 3 [Отв. ред. С.Е. Вяткин]. – Москва: Металлургия, 1967. – 215 с.

61. Конструкционные материалы на основе графита // Сб. трудов № 4 [Отв. ред. С.Е. Вяткин]. – Москва: Металлургия, 1969. – 208 с.

62. Конструкционные материалы на основе графита // Сб. трудов № 6 [Отв. ред. С.Е. Вяткин]. – Москва: Металлургия, 1971. – 192 с.

63. Конструкционные материалы на основе графита // Сб. трудов № 7 [Отв. ред. С.Е. Вяткин]. – Москва: Металлургия, 1972. – 206 с.

64. Конструкционные материалы на основе углерода // Сб. трудов № 13 [Глав. ред. В.И. Костиков]. – Москва: Металлургия, 1978. – 160 с.

65. Конструкционные углеграфитовые материалы в цветной металлургии: Каталог-справочник / М.А. Авдеенко, Г.Н. Багров, В.А. Филимонов,

- В.С. Дергунова и др. [За общ. ред. В.П. Соседова, Г.А. Соккера]. – Москва: ЦНИИ «Цветметинформация», 1970. – 73 с.
66. Костецкий Б.И. Трение, смазка и износ в машинах. [Ред. Л.И. Бершадский]. –Київ: Техніка, 1970. – 396 с.
67. Крагельский И.В. Трение и износ / Изд. 2-е перераб. и доп. – Москва: Машиностроение, 1968. – 480 с.
68. Крагельский И.В. Трение и износ в вакууме / И.В. Крагельський, И.М. Любарский, А.А. Гусяков и др. [Ред. Ю.Н. Канин, М.И. Гильденберг]. – Москва: Машиностроение, 1973. – 216 с.
69. Криль Я.А., Геворкян Е.С., Луцак Д.Л. Матеріалознавство. Сталь: класифікація, виробництво, споживання, маркування: Навчальний посібник [За ред. Я.А. Криля]. – Львів: «Новий світ-2000», 2014. – 267 с.
70. Криль Я.А., Флюнт О.Р., Криль Г.В. Матеріалознавство: Тлумачний словник: Навчальний посібник. – У 2-х том.: Том 1 (А-М); Том 2 (Н-Я). [За ред. Я.А. Криля]. – Львів: «Новий Світ – 2000», 2011. – 432 с. (1 том); 452 с. (2 том).
71. Кузьменко А.Г., Дыха А.В. Исследование вязкостных свойств смазочных материалов на маятниковом приборе // Проблемы трибологии, 2005. – №2. – С.69-73.
72. Курта С.А. Наповнювачі – синтез, властивості та використання: Навч. посібник [В авт. ред.]. – Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т ім. Василя Стефаника, 2012. – 298 с.
73. Кутьков А.А., Вишняков В.И. Новые исследования в области трения и износа машин [Отв. ред. В.С. Кальницкий]. – Ростов-на-Дону: Рост. кн. изд-во, 1968. – 79 с.
74. Кутьков А.А., Кальницкий В.С., Учитель Г.С. Исследования в области трения и износа металло-полимерных пар. [Отв. ред. А.А. Кутьков]. – Кишинёв: РИО АН Молдавии, 1969. – 144 с.
75. Лахтин Ю.М., Леонтьева В.П. Материаловедение: Учебник. – 2-е изд. перераб. и доп. [Ред. Н.Г. Сальникова]. – Москва: Машиностроение, 1980. – 494 с.

76. Любарский И.М., Палатник Л.С. Металлофизика трения. – Москва: Металлургия, 1976. – 176 с. (Сер. «Успехи современного материаловедения» [Под. общ. ред. М.Л. Берштейна, И.И. Новикова]).
77. Магарил Р.З. Образование углерода при термических превращениях индивидуальных углеродов и нефтепродуктов [Ред. Г.И. Коледова]. – Москва: Химия, 1973. – 144 с.
78. Майер Э. Торцовые уплотнения / Пер. с нем. Б.А. Вольброма. [Ред. Н.А. Кузина]. – Москва: Машиностроение, 1978. – 288 с.
79. Макушок Е.М., Калиновская Т.В., Белый А.В. Массоперенос в процессах трения. [Под. ред. В.П. Северденка]. – Минск: Наука и техника, 1978. – 272 с.
80. Малиновский Г.Т. Молярные смазочно-охлаждающие жидкости для обработки металлов резанием [Ред. В.А. Абрамов]. – Москва: Химия, 1988. – 190 с.
81. Мамедьяров М.А. Химия синтетических масел [Ред. В.И. Позина]. – Ленинград: Химия, 1989. – 240 с.
82. Марголин И.С. Износостойкость тканей из шерсти и химических волокон [Ред. Т.И. Истомина]. – Москва: Легкая индустрия, 1967. – 214 с.
83. Марковский Е.А., Краснощёков М.М., Переверзев Д.Д. Антифрикционные свойства облучённых сплавов [Ред. Е.А. Путилова]. – Москва: Атомиздат, 1978. – 68 с.
84. Матвеевский Р.М. Смазочные материалы. Антифрикционные и противоизносные свойства. Методы испытания: Справочник / Р.М. Матвеевский, В.Л. Лашхи, И.А. Буяновский и др. [Ред. Т.С. Грачёва]. – Москва: Машиностроение, 1989. – 218 с. (Сер. «Основы проектирования машин»).
85. Материалы будущего: Перспективные материалы для народного хозяйства [Под ред. А. Неймана] / Пер. с нем. А.Г. Екимова, Н.А. Катуркина, В.В. Михайлова; под ред. В.Н. Красовского. – Ленинград: Химия, 1985. – 240 с.
86. Машиностроительные материалы, конструкции и расчет деталей машин. Гидропривод. 1969. [Глав. ред. В.М. Шестопал]. – Москва: ВИНТИ, 1970. – 88 с.

87. Методы испытания на изнашивания // Труды совещания от 7 – 10.12.1960. – Москва: АН СССР, 1962. – 239 с. [Отв. ред. М.М. Хрущов].
88. Методы исследования нефтей и нефтепродуктов, присадок, катализаторов и адсорбентов // Труды ВНИИ НП, Вып. X. – Москва: Химия, 1967. – 428 с.
89. Метод экспериментальной оценки коэффициента трения и интенсивности изнашивания трибосопряжений на основе моделирования эксплуатационных условий / Методические рекомендации МР 176-85. – Москва: ВНИИМАШ, 1985. – 32 с.
90. Мозберг Р.К. Материаловедение. – Изд. 2-е, перераб.: Учеб. пособие. – Москва: Высш. шк., 1991. – 448 с.
91. Моторные и реактивные масла и жидкости. – 4-е изд., перераб. и доп. [Под ред. К.К. Папок, Е.Г. Семенидо]. – Москва: Химия, 1963. – 704 с.
92. Наполнители для полимерных композиционных материалов: Справочное пособие [Под ред. Г.С. Каца, Д.В. Милевски / Пер. с англ. С.В. Бухарова, С.Г. Кулик, Т.И. Чалых, В.Г. Шевченко; под ред. П.Г. Бабаевского]. – Москва: Химия, 1981. – 736 с.
93. Новое о смазочных материалах // Избр. доклады на междунар. конф. по смазочным материалам. – Вашингтон, 1964 / Пер. с англ. Ю.Я. Подольского; под ред. Г.В. Виноградова. – Москва: Химия, 1967. – 328 с.
94. Новые химические волокна технического назначения [Под ред. В.С. Смирнова, К.Е. Перепёлкина, Л.И. Фридмана]. – Ленинград: Лен. ВНИИВ, Химия, 1973. – 200с.
95. Обельницкий А.М. Топливо и смазочные материалы: Учебник. – Москва: Высшая школа, 1982. – 208 с.
96. Обеспечение износостойкости изделий. Метод измерения коэффициента трения качения в точке опоры физического маятника // Методические рекомендации МР 72-82 [Ред. А.И. Волкова]. – Москва: ВНИИМАШ, 1982. – 11 с.
97. Обеспечение износостойкости изделий. Метод экспериментальной оценки триботехнических свойств материалов при переходных режимах //

- Методические рекомендации МР 236-87 [Ред. А.И. Тройнян]. – Москва: ВНИИМАШ, 1987. – 15 с.
98. Пластичные смазки // Сб. науч. трудов. – Вып. XXXI [Ред. Е.М. Никоноров]. – Москва: ВНИИ НП, 1979. – 100 с.
99. Пластические смазки и твердые смазочные покрытия // Сб. научных трудов ВНИИ НП. – Вып. XI. [Ред. В.М. Тарасенко]. – Москва: Химия, 1969. – 288 с.
100. Плетнев Д.В., Брусенцова В.Н. Основы технологии износостойких и антифрикционных покрытий. – Москва: Машиностроение, 1968. – 272 с.
101. Погосян А.К. Трение и износ наполненных полимерных материалов [Отв. ред. А.В. Чичинадзе]. – Москва: Наука, 1977. – 139 с.
102. Полимерные покрытия металлических изделий / Состав. И.Я. Альшиц [Науч. ред. А.И. Мельгун]. – Москва: НИИМАШ, 1968. – 67 с.
103. Поляков А.А. Защита от водородного износа в узлах трения / А.А. Поляков, Д.Н. Гаркунов, Ю.С. Симаков и др. [Под ред. А.А. Полякова]. – Москва: Машиностроение, 1980. – 136 с.
104. Польшер Г., Майснер Ф. Основы трения и изнашивания / Пер. с нем. О.Н. Озерского, В.Н. Пальянова, под ред. М.Н. Добычина [Ред. Г.Н. Сидорова]. – Москва: Машиностроение, 1984. – 264 с.
105. Поршневые компрессоры: Библиографический указатель // Ежегодник за 1977 г. Состав. Л.Г. Сергиенко [Под ред. А.Х. Сафина]. – Ленинград: ОНТИ ЛенНИИхиммаш, 1980. – 192 с.
106. Потеха В.Л. Трибодилатометрия [Ред. Л.Ф. Теплякова]. – Гомель: ГГТУ, 2000. – 373 с.
107. Применение полимеров в качестве антифрикционных материалов // Материалы научно-техн. конф. – Днепропетровск, 21-22.06.1971 г. – Днепропетровск: ДХТИ, 1971. – 234 с.
108. Применение синтетических материалов / Сб. науч. трудов Хмел. техн. ин-ту. – Кишинёв: Картя Молдовеняскэ, 1975. – 200 с.
109. Проблемы трения и изнашивания // Респуб. межвед. науч.-технич. Сб. – Вып.6. – Київ: Техніка, 1974. – 184 с.

110. Проблемы трения и изнашивания // Респуб. Межвед. Наук.-технич. Сб. – Вып.7. – Київ: Техніка, 1975. – 168 с.
111. Проблемы трения и изнашивания // Респуб. Межвед. Наук.-технич. Сб. – Вып.17. – Київ: Техніка, 1980. – 96 с.
112. Саранчук В.И., Айруни А.Т., Ковалев К.Е. Надмолекулярная организация, структура и свойства угля [Отв. ред. В.А. Сапунов]. – Київ: Наук. Думка, 1988. – 192 с.
113. Свойства и применение антифрикционных самосмазывающихся материалов / Сб.науч. трудов. НИИ інформації [Под общ. ред. Л.Б. Хрисановой, В.Д. Белогорского]. – Москва: НИИ информ., 1970. – 146 с.
114. Силин А.А. Трение и мы [Отв. ред. А.И. Будзин]. – Москва: Наука, 1987. – 192 с. [Б-ка «Квант». – Вып. 57].
115. Симамура С. Углеродные волокна / С. Симамура, А. Синдо, К. Коцука и др. [Под ред. С. Симамура] / Пер. с яп. Ю.М. Товмасына, под ред. Э.С. Зеленского. – Москва: Мир, 1987. – 304 с.
116. Сеницын В.В. Подбор и применение пластичных смазок [Ред. И.А. Нечаев]. – Москва: Химия, 1969. – 376 с.
117. Сиренко Г.А. Антифрикционные карбопластики. – Київ: Техніка, 1985. – 196 с.
118. Сиренко Г.А. Антифрикционные термостойкие полимеры / Г.А. Сиренко, В.П. Свидерский, В.Д. Герасимов, В.З. Никонов. – Київ: Техніка, 1978. – 246 с.
119. Сич А.М., Нагорний П.Г. Основы матеріалознавства. Ч.І. Хімія твердого тіла: Навч. посібник. – 2-ге вид. [Ред. О.В. Литвинова]. – Київ: Укр. фітосоціологічний центр, 2008. – 164 с.
120. Сич А.М., Нагорний П.Г., Павленко В.О. Основы матеріалознавства. Ч.ІІ. Функціональні неорганічні матеріали: Навч. посібник [Ред. О.В. Литвинова]. – Київ: Укр. фітосоціологічний центр, 2006. – 184 с.
121. Сіренко Г.О., Кириченко В.І., Кузишин О.В. Властивості мастильних наноплівки під час надвисоких тисків: Монографія. [За ред. Г.О. Сіренка]. – Івано-Франківськ: Прив. підпр. Петраш К.Т., 2015. – 336 с.

122. Сіренко Г.О., Свідерський В.П., Базюк Л.В. Теплофізичні властивості металів та стопів: Монографія [За ред. Г.О. Сіренка]. – Івано-Франківськ: Вид. Супрун В.П., 2015. – 230 с.
123. Сіренко Г.О., Свідерський В.П. Теплофізичні властивості полімерних композитів [За ред. Г.О. Сіренка]. – Івано-Франківськ: Вид. Супрун В.П., 2016. – 292 с.
124. Современные композиционные материалы [Под ред. Л. Браутмана, Р. Крока]. / Пер. с англ. Г.С. Петеленой, В.Н. Грибкова, С.И. Троянова; под ред. И.Л. Светлова. – Москва: Мир, 1970. – 672 с.
125. Структура и свойства металлов и сплавов: Справочник / Ларииков Л.Н., Юрченко Ю.Ф. Тепловые свойства металлов и сплавов [Глав. ред. Л.Н. Ларииков]. – Київ: Наукова думка, 1985. – 438 с.
126. Сухарева Л.А. Долговечность полимерных покрытий [Ред. Н.И. Машинская]. – Москва: Химия, 1984. – 237 с.
127. Сухотин А.М. Негорючие теплоносители и гидравлические жидкости // Справочное руководство [Под ред. А.М. Сухотина]. / А.М. Сухотин, В.С. Зотиков, А.Ф. Казанкина и др. – Ленинград: Химия, 1979. – 360 с.
128. Тененбаум М.М. Сопротивлению абразивному изнашиванию. – Москва: Машиностроение, 1976. – 272 с.
129. Тепловая динамика трения / Сб. науч. трудов НИИМАШ. [Отв. ред. А.В. Чичинадзе]. – Москва: Наука, 1970. – 172 с.
130. Трибоника и антифрикционное материаловедение // Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. конф. – Новочеркасск. – 27-29.05.1980. [Отв. ред. А.А. Кутьков]. – Новочеркасск: НПИ, 1980. – 258 с.
131. Уббеллоде А.Р., Льюис Ф.А. Графит и его кристаллические соединения / Пер. с англ.. под ред. Е.С. Головиной, О.А. Цухановой. [Ред. В.С. Хангулова]. – Москва: Мир, 1965. – 256 с.
132. Управление триботехническими и прочностными свойствами механических систем / Сб. науч. трудов Хмельн. технол. ин-ту. [Отв. ред. В.В. Ковалевский]. – Киев: Уч. – метод. кабинет по высш. образ. МинВУЗа УССР, 1990. – 143 с.

133. Фельдман Д.И., Дубровский Р.И. Изготовление и эксплуатация деталей из новых антифрикционных углеродистых материалов, работающих без смазки // Обзоры по межотраслевой тематике № 3/42-70. – Москва: ГОСИНТИ, 1970. – 38 с.
134. Федорченко И.М., Пугина Л.И. Композиционные спеченные антифрикционные материалы. – Київ: Наукова думка, 1980. – 404 с.
135. Фізика тонких плёнок: Современное состояние исследований и технические применения [Под общ. Ред. Г. Хасса, Р.Э. Туна]. – Том IV. / Пер. с англ. под ред. В.В. Сандомирского, А.Г. Ждана. – Москва: Мир, 1970. – 440 с.
136. Форрест П. Усталость металлов / Пер. с англ. Т.А. Бекш, под ред. С.В. Серенсена. – Москва: Машиностроение, 1968. – 352 с.
137. Фрикционные и антифрикционные пластмассы / Материалы семинара. [Науч. ред. А.Д. Курицына, Н.Л. Шембель]. – Москва: Знание, 1975. – 210 с.
138. Фукс И.Г. Добавки к пластичным смазкам [Ред. И.А. Захарьянц]. – Москва: Химия, 1982. – 248 с.
139. Химические и физические свойства углерода [Под ред. Ф. Уокера]. – Москва: Мир, 1969. – 367 с.
140. Хрущов М.М. Лабораторные методы испытания на изнашивание материалов зубчатых колес. – Москва: Машиностроение, 1966. – 152 с.
141. Цуркан И.Г., Казарновский С.Н., Колотухин И.Н. Смазочные и защитные материалы: Учебник. [Ред. Ю.С. Саранцев]. – Москва: Транспорт, 1974. – 152 с.
142. Чередниченко Г.И., Фройштетер Г.Б., Ступак П.М. Физико-химические и теплофизические свойства смазочных материалов. [Ред. Л.Б. Мясникова]. – Ленинград: Химия, 1986. – 224 с.
143. Черненко Н.М. Исследование процесса получения углеродных волокон при высоких температурах / Автореф. дис. к.т.н. за спец. 05.17.07 – химическая технология топлив и газа. – Москва: ХТИ им. Д.И. Менделеева, 1976. – 16 с.
144. Шведков Е.Л. Словарь-справочник по трению, износу и смазке деталей машин / Е.Л. Шведков, В.Д. Ровинский, В.Д. Зозуля, Э.Д. Браун [Отв. ред. И.М. Федорченко]. – Київ: Наукова думка, 1979. – 188 с.

145. Шулепов С.В. Физика углеграфитовых материалов. – Москва: Металлургия, 1972. – 255 с.
146. Kragelsky I.V., Alisin V.V. Friction, wear and lubrication. – In 3 vol. – Moscow: Mir, 1981. – 384 p. (Vol.1); 1981. – 280 p (Vol.2); 1982. – 263 p. (Vol. 3).

ЗМІСТ

| | |
|---|-----|
| ПЕРЕДМОВА | 3 |
| ЧАСТИНА I. ПАЛИВНІ МАТЕРІАЛИ | 5 |
| РОЗДІЛ 1. ТРАДИЦІЙНІ ПАЛИВА | 6 |
| 1.1. Загальні відомости про нафту..... | 6 |
| 1.2. Нафтові палива..... | 12 |
| 1.2.1. Дистилятні палива..... | 12 |
| 1.2.2. Залишкові палива..... | 15 |
| 1.2.3. Бензини..... | 15 |
| 1.2.4. Властивости нафтових палив..... | 16 |
| 1.2.5. Асортимент, склад та якість бензинів для авт..... | 32 |
| 1.3. Функціональні характеристики бензинів..... | 40 |
| 1.4. Асортимент, склад та якість авіаційних бензинів..... | 52 |
| 1.5. Дизельні палива..... | 57 |
| 1.5.1. Загальна інформація про дизельні палива..... | 57 |
| 1.5.2. Властивости дизельних палив..... | 58 |
| 1.5.3. Асортимент, склад та якість дизельних палив..... | 73 |
| 1.5.4. Перспективні дизельні палива..... | 76 |
| 1.6. Якісні показники дизельних палив..... | 78 |
| 1.7. Вуглеводневі гази: класифікація, характеристики, процеси підготовки..... | 88 |
| 1.7.1. Загальні відомости про гази..... | 88 |
| 1.7.2. Підготовка газів до використання..... | 90 |
| 1.7.3. Очищення газу від шкідливих компонентів..... | 93 |
| 1.8. Газувате моторне паливо..... | 97 |
| 1.8.1. Способи використання газуватих моторних палив..... | 97 |
| 1.8.2. Водневе паливо та воднева енергетика..... | 108 |
| 1.8.3. Нові інноваційні методи одержання водню..... | 111 |
| 1.9. Присадки та додатки до моторних палив..... | 112 |
| РОЗДІЛ 2. АЛЬТЕРНАТИВНІ ПАЛИВА | 127 |
| 2.1. Сучасний стан та поступ розвитку альтернативних палив..... | 127 |
| 2.2. Альтернативні композиційні палива для дизельних та авіаційних двигунів..... | 130 |
| 2.3. Спиртово-естерні біоенергоносії..... | 136 |
| 2.4. Експлуатаційні властивости бензино-етанольних композиційних палив..... | 149 |
| 2.5. Одержання синтетичного авіагасу..... | 154 |

| | |
|--|------------|
| 2.6. Синтетичне рідке паливо..... | 160 |
| 2.7. Біопалива..... | 167 |
| 2.8. Методи раціонального використання продуктів переробки біосировини в якості компонентів композиційних палив..... | 195 |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ | 201 |
| | |
| ЧАСТИНА 2 | 208 |
| РОЗДІЛ 1. ОЛИВИ НАФТОВОГО ПОХОДЖЕННЯ..... | 209 |
| 1.1. Сучасні процеси переробки нафти..... | 205 |
| 1.2. Процеси очищення нафтових олив..... | 213 |
| 1.3. Отримання нафтових олив деасфальтисацією..... | 222 |
| 1.4. Отримання нафтових олив депарафінисацією..... | 222 |
| РОЗДІЛ 2. ТРИБОХІМІЧНІ АСПЕКТИ ВИКОРИСТАННЯ НОВИХ БІОСИНТЕТИЧНИХ МАСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ..... | 226 |
| РОЗДІЛ 3. МОТОРНІ ОЛИВИ..... | 242 |
| 3.1. Властивості моторних олив..... | 242 |
| 3.2. Класифікація моторних олив..... | 250 |
| 3.3. Асортимент олив для карбюраторних двигунів..... | 256 |
| 3.4. Оливи для двотактних двигунів..... | 262 |
| 3.5. Оливи для дизелів..... | 262 |
| 3.6. Оливи для авіаційних двигунів..... | 279 |
| 3.7. Оливи для турбореактивних двигунів..... | 280 |
| 3.8. Оливи для турбогвинтових двигунів..... | 285 |
| 3.9. Оливи для гелікоптерів..... | 285 |
| 3.10. Перспективні авіаційні оливи..... | 286 |
| 3.11. Додаткові технічні характеристики олив..... | 288 |
| 3.12. Трансмісійні оливи..... | 288 |
| 3.13. Компресорні оливи..... | 299 |
| РОЗДІЛ 4. ТРИБОХІМІЧНІ ОСНОВИ ФУНКЦІОНУВАННЯ ДИНАМІЧНОГО КОНТАКТУ ПОВРЕХОНЬ ТВЕРДИХ ТІЛ, ЗМАЩЕНИХ ОЛИВАМИ..... | 308 |
| 4.1. Трибологічні характеристики і режими змащування вузлів тертя..... | 308 |
| 4.2. Визначення функціональних та експлуатаційних показників паливо-мастильних матеріалів методами триботехнічних випробувань..... | 319 |
| РОЗДІЛ 5. ОЛИВИ НА ОСНОВІ СИНТЕТИЧНИХ ВУГЛЕВОДНІВ (ГІДРОКАРБОНІВ) | 340 |

| | |
|--|-----|
| РОЗДІЛ 6. МОНІТОРИНГ В'ЯЗКОСТІ МАСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ | 346 |
| РОЗДІЛ 7. ІНФРАЧЕРВОНИЙ СПЕКТРОСКОПІЧНИЙ АНАЛІЗ МАСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ | 364 |
| РОЗДІЛ 8. ПОЛІОРГАНОСИЛОКСАНОВІ ОЛИВИ | 368 |
| РОЗДІЛ 9. ПОЛІФЕНІЛОВІ ЕТЕРИ | 374 |
| РОЗДІЛ 10. ЕСТЕРНІ ОЛИВИ | 377 |
| РОЗДІЛ 11. ПРИСАДКИ ДО МАСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ | 384 |
| Вступ | 384 |
| 11.1. Антиокиснювальні присадки – антиоксиданти, дезактиватори металів | 384 |
| 11.2. Деактиватори металів | 389 |
| 11.3. В'язкісні присадки | 389 |
| 11.4. Депресорні присадки | 393 |
| 11.5. Мийно-диспергуючі присадки | 394 |
| 11.6. Протизадирні присадки | 396 |
| 11.7. Модифікатори тертя | 401 |
| 11.8. Антипінні присадки | 401 |
| 11.9. Деемульгатори | 402 |
| 11.10. Інгібітори корозії | 402 |
| 11.11. Емульгатори та емульгувальні присадки | 403 |
| 11.12. Присадки спеціального призначення | 404 |
| РОЗДІЛ 12. ПЛАСТИЧНІ МАСТИЛА | 405 |
| 12.1. Загальна характеристика | 405 |
| 12.2. Класифікація пластичних мастил | 406 |
| 12.3. Базові оливи як дисперсні середовища та їх вплив на властивості пластичних мастил | 409 |
| 12.4. Характеристика загущувачів пластичних мастил | 410 |
| 12.5. Реологічні, фізико-хімічні, експлуатаційні та екологічні властивості пластичних мастил | 417 |
| РОЗДІЛ 13. МАСТИЛЬНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ АЛФАТИЧНИХ ПОЛІЕТАРІВ І ПОЛІАЛКІЛЕНГЛІКОЛІВ | 427 |
| 13.1. Загальна характеристика | 427 |
| 13.2. Перфторполіалкілетери | 431 |
| РОЗДІЛ 14. ТВЕРДІ МАСТИЛЬНІ МАТЕРІАЛИ | 433 |
| РОЗДІЛ 15. ГІДРАВЛІЧНІ РІДИНИ | 445 |
| 15.1. Загальна характеристика | 445 |
| 15.2. Оливи для гідравлічних амортизаторів | 453 |
| 15.3. Технічні рідини для гальм | 453 |

| | |
|---|------------|
| 15.3.1. Властивості гальмівних рідин..... | 453 |
| 15.3.2. Асортимент і функціональні властивості гідравлічних рідин..... | 456 |
| РОЗДІЛ 16. МАСТИЛЬНО-ОХОЛОДЖУВАЛЬНІ ТЕХНОЛОГІЧНІ ЗАСОБИ ДЛЯ ПРОЦЕСІВ МЕТАЛООБРОБКИ..... | |
| 16.1. Загальна характеристика для процесів шліфування металів..... | 460 |
| 16.2. Мастильно-охолоджувальні технологічні засоби..... | 464 |
| 16.3. Асортимент мастильно-охолоджувальних технологічних засобів і експлуатаційні вимоги до них..... | 469 |
| 16.4. Експлуатаційні вимоги до мастильно-охолоджувальних технологічних засобів..... | 470 |
| 16.5. Технологічні особливості раціонального та ефективного використання мастильно-охолоджувальних технологічних засобів..... | 472 |
| 16.6. Мастильно-охолоджувальні технологічні засоби для процесів оброблення металів тиском..... | 473 |
| 16.7. Фізико-хімічні основи функціонального впливу мастильно-охолоджувальних технологічних засобів на процеси обробки металів..... | 475 |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ..... | 478 |
| РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА ДЛЯ ПРОГРАМНОГО ВИВЧЕННЯ КУРСУ..... | 489 |
| РЕКОМЕНДОВАНІ ЛІТЕРАТУРНІ ДЖЕРЕЛА ІНФОРМАЦІЇ ДЛЯ ПОГЛИБЛЕНОГО ВИВЧЕННЯ СПЕЦІАЛЬНОГО КУРСУ: «ФІЗИКО-ХІМІЯ ПАЛИВНО-МАСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ»..... | 490 |

Навчально-методичне видання

СІРЕНКО Геннадій Олександрович
КИРИЧЕНКО Віктор Іванович
СУЛИМА Ірина Володимирівна

Фізико-хімія

паливно-мастильних матеріалів

Монографічний підручник
(спеціальний курс лекцій)

Літературний редактор – Сіренко Г. О.
Технічний редактор – Сулима І. В.
Макет обкладинки – Голіней О. М.
Коректор – Голіней О. М.

Підписано до друку 30.10.2017
Формат 70x100/16. Папір офсетний. Друк цифровий.
Гарнітура «Times New Roman». Ум. друк. арк. 29,5
Наклад 100. Зам. № 86 від 30.10.2017.

Видавець: Супрун В.П.
м. Івано-Франківськ, вул. Володимира Великого, 12а/Х
тел./ф.: (0342) 71-04-40, e-mail: prntsv@ukr.net
Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи
до Державного реєстру видавців, виготовлювачів
і розповсюджувачів видавничої продукції
Серія ІФ № 25 від 17.10.2015 р.

Друк: підприємець Голіней О.М.
76008, м. Івано-Франківськ, вул. Галицька, 128
тел.: (0342) 58-04-32, +38 050 540 30 64