

Геннадій Сіренко

Віктор Кириченко

Ірина Сулима

Світлої пам'яті
професора, доктора медичних
наук, фізико-хіміка, біохіміка
Івана Віцентовича Мазепи
(30.01.1938 – 21.10.2017)
присвячуємо!

Фізико-хімія
паливно-мастильних
матеріалів

Івано-Франківськ
Видавець Супрун В. П.
2017

УДК 35.514+36.513+39.3382.32+39.5282.32

ББК 36.513+35.514

С 40

Друкується за рішенням Вченої Ради Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника від 1.03.2016 року (протокол № 2) відносно монографії та кафедри теоретичної та прикладної хімії від 03.10.2017 року (протокол № 2) і вченої ради факультету природничих наук від 30.10.2017 року (протокол № 2) відносно підручника.

Автори:

Сіренко Геннадій Олександрович - заслужений діяч науки і техніки України, академік Академії технологічних наук України, доктор технічних наук, професор (м. Івано-Франківськ).

Кириченко Віктор Іванович - доктор педагогічних наук, кандидат хімічних наук, професор (м. Хмельницький).

Сулима Ірина Володимирівна - магістр (м. Калуш Івано-Франківської області).

Рецензенти:

Будзуляк І. М. – доктор фізико-математичних наук, професор (м. Івано-Франківськ).

Коцюбинський В. О. – доктор фізико-математичних наук, професор (м. Івано-Франківськ).

Мироноук І. Ф. – доктор хімічних наук, професор (м. Івано-Франківськ).

Сіренко Г. О., Кириченко В. І., Сулима І. В.

С 40 Фізико-хімія паливно-мастильних матеріалів: [монографічний підручник (спеціальний курс лекцій)] [за ред. Г. О. Сіренка] / Г. О. Сіренко, В. І. Кириченко, І. В. Сулима. – Івано-Франківськ : Супрун В. П., 2017 – 508 с. – Літ. – 366. – Форм. 167. – Рис. 119. – Табл. 132. – 100 прим.

Монографічний підручник із загального курсу лекцій «Фізико-хімічні основи сучасного паливо-мастильного матеріалознавства» адресується студентам-магістрантам спеціальностей «хімія», «хімічна інженерія», «фізична інженерія», «матеріалознавство» та науковцям, що зайняті розробкою нових паливних та мастильних матеріалів, інженерному складу, що зайняті технологіями виробництва і застосування традиційних та нових паливних та мастильних матеріалів та мастил професорсько-викладацькому складу, що читають лекції та проводять практичні та лабораторні заняття з фізико-хімії та технології паливно-мастильних матеріалів.

УДК 35.514+36.513+39.3382.32+39.5282.32

ББК 36.513+35.514

© Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника
© Сіренко Г. О., Кириченко В. І., Сулима І. В., 2017 р.

Світлій пам'яті вченого та педагога

Народився 30 січня 1938 року в Галицькому районі Івано-Франківської області.

З 1959 до 1968 навчався в Івано-Франківському державному медичному інституті, спочатку як студент, а надалі – як аспірант кафедри біохімії. Тема кандидатської дисертації «Мікроелементи і металопротеїди при експериментальному лейкозі».

Після захисту дисертації з 1968 року асистент кафедри біохімії Івано-Франківського державного медичного інституту, а в 1972 році обраний на посаду доцента цієї кафедри.

У 1988 році обраний за конкурсом на посаду завідувача кафедри загальної та біоорганічної хімії.

У 1990 році захистив докторську дисертацію за спеціальністю «біохімія» на тему «Модифікуючі ефекти металів на фізико-хімічні властивості нуклеїнових кислот в нормі і при лейкозі». У тому ж році присвоєно звання професора кафедри загальної та біоорганічної хімії.

З 2001 року – професор кафедри біохімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

За час трудової діяльності опублікував більше 150 наукових праць, в тому числі 2 монографії, 3 патенти на винаходи. Підготував 3 кандидати наук. Результати наукових досліджень апробовано на наукових конференціях та конгресах в США, Австрії, Франції, Словенії, Норвегії, Іспанії та Португалії. Особливий інтерес світової спільноти викликали оригінальні дослідження вільнорадикальних процесів у нуклеїнових кислотах та їх компонентах та розробка технології дослідження канцерогенних властивостей хімічних речовин.

У 1991 році був організатором міжнародного конгресу з лабораторної діагностики в м. Івано-Франківську, в роботі якого приймали участь 550 делегатів з 45 країн світу і 37 фірм, які представили сучасну світову апаратуру з клінічної діагностики та екологічних досліджень.

У 1994 році лабораторія, отримавши статус проблемної, стала базою циклової спеціалізації викладачів вузів України та іноземних студентів і практикантів. На базі проблемної лабораторії біохімічної екології пройшли спеціалізоване стажування і отримали міжнародні сертифікати студенти та наукові співробітники з вузів Фінляндії, Норвегії, Словенії, Швейцарії, Ірландії та багатьох вузів України.



МАЗЕПА ІВАН ВІЦЕНТОВИЧ

*доктор медичних наук,
професор кафедри біохімії*

З 1992 по 2002 роки дана лабораторія була атестована Держстандартом України на право нормування хімічних речовин для обґрунтування гранично допустимих концентрацій. Співробітниками проблемної лабораторії обґрунтовано за цей час 11 ДЕСТів (державних стандартів).

Спеціалізований комітет Міністерства охорони здоров'я атестував проблемну лабораторію на право проведення повного спектру токсикологічних досліджень, яких за цей досліджено більше 100 хімічних речовин.

У 1996 році обраний членом Європейської біохімічної асоціації, а в 1998 році обраний членом Міжнародної токсикологічної асоціації.

Створив і очолив громадську організацію «Карпатський науково-дослідний інститут проблем захисту генофонду населення».

У 1994 році за ініціативою Міжнародного екологічного фонду «Aqua vitae» створив і очолив Західний філіал цього фонду. У 1996 році обраний членом редакційної колегії журналу «Клінічна лабораторна діагностика». У 1998 році обраний головою асоціації «Вчені Прикарпаття».

Основними напрямками наукової роботи є:

- Розробка короткотермінових методів вивчення процесів мутагенезу та канцерогенезу хімічних речовин на біологічних моделях без використання експериментальних тварин. Запропонована система методів дає можливість об'єктивно обґрунтувати оцінку мутагенезу та канцерогенезу хімічних речовин, скоротивши тривалість біологічних досліджень в порівнянні з існуючими методами в 30 – 40

разів, суттєво зекономивши хімічні реактиви та людські ресурси. Запропонована технологія на запрошення оргкомітету оприлюднена на американо-російському симпозіумі, після обговорення матеріали були опубліковані в колективній монографії.

- Відкриття процесів вільнорадикального окислення в нуклеїнових кислотах ракових тканин, що підтвердило вільнорадикальну гіпотезу виникнення раку Н.М.Ємануеля.

- Вивчення в співавторстві з професором Мазепою М.А. фізико-хімічних особливостей ДНК та ДНК-вмісних імунних комплексів при системних захворюваннях сполучної тканини.

- Міжнародна співпраця та підготовка студентів і практикантів за фізико-хімічними методами аналізу вторинної структури нуклеїнових кислот, ранньою онкомаркерною діагностикою, хімічний аналіз біосфери в умовах техногенного забруднення.

За час роботи в Прикарпатському національному університеті імені Василя Стефаника створив та провів атестацію в Державному комітеті України з питань технічного регулювання лабораторії фізико-хімічного аналізу нуклеїнових кислот та лабораторії з атомної спектральної емісії з індуктивно зв'язаною аргонною плазмою.

Створена наукова комплексна програма та науковий колектив для проведення екологічних досліджень на Прикарпатті з метою формування «Медико-екологічного атласу Прикарпаття».

Передмова

У курсі лекцій (частина I) розглядаються питання систематики традиційних паливних матеріалів, техніко-економічної та екологічної аналізи стану їх сировинних ресурсів і виробництва. Приведені основні фізико-хімічні і функціональні властивості традиційних палив та їх триботехнічні показники. Належна увага приділена альтернативним сировинним джерелам, тенденціям розвитку та інноваційним досягненням галузі, зокрема: воднева енергетика, "синтетичні" палива, біокомпоненти для сучасних композиційних палив, розробленими методами і технологіями одержання нових продуктів і раціонального їх використання.

У курсі лекцій (частина II) розглянуті питання: властивостей мастильних олив нафтового походження; технологічні схеми переробки нафти на товарні оливи; трибологічні основи використання нових біосинтетичних мастил; мийно-диспергувальні, антиокислювальні, антифрикційні, протизношувальні, антикорозійні, в'язкісно-температурні властивості олив для двигунів.

Дана класифікація олив для двигунів за в'язкістю та за експлуатаційними властивостями. Приведено асортимент та властивості олив для: карбюраторних, двотактних, дизельних, авіаційних, турбореактивних, турбогвинтових двигунів; гелікоптерів; трансмісій; компресорних та холодникових машин; вакуумних смоків тощо.

Приведено трибологічні та в'язкісні основи функціонування та методи випробування поверхонь динамічного контакту твердих тіл, змащених мастильними матеріалами. Приведено класифікацію та властивості мастильних олив на основі синтетичних вуглеводнів, поліорганосилоксанів, поліфеніленових етерів, поліестерів тощо.

Обґрунтовано введення у мастильні оливи антифрикційних, протизадирних, протизносних, в'язкісних, депресорних, мийно-диспергувальних, модифікаційних, антипінних, деемульгаторних, інгібіторних щодо корозії металів, емульгаторних та спеціального призначення присадок. Приведено склад та властивості пластичних мастил на основі базових олив та загущувачів. Дана характеристика мастильних матеріалів на основі аліфатичних поліетерів і поліалкіленгліколів. Приведені трибологічні та інші властивості твердих мастильних матеріалів. Приведена класифікація та властивості

гідравлічних рідин, технічних рідин для гальм, мастильно-охолоджувальних технологічних засобів для процесів механічної та термічної обробки металів.

В основу монографічного підручника покладена монографія Кириченка В.І., Сіренка Г.О. та ін. «Сучасні паливно-мастильні матеріали: частина I «Паливні матеріали» (2016 р.) та частина II «Мастильні матеріали» (2017 р.).

Частина І.
Паливні матеріали

РОЗДІЛ 1

Традиційні палива

1.1. Загальні відомости про нафту

1. Нафта – базова мінеральна сировина для одержання основної частини сучасних паливно-мастильних (ПМ) матеріалів (палив, паливних композицій, базових олив, присадок, мастильних композицій, пластичних мастил, технічних рідин тощо) *як чисто мінеральних, так і композиційних*, одержуваних на їх основі, зокрема: мінерально-синтетичних та мінерально-біосинтетичних («біо-» – означає, що вони одержані хімічною модифікацією поновлюваної біосировини). Загальний ресурс мінеральних (нафтового походження) ПМ матеріалів поступово і невпинно скорочується, особливо якісних їх сортів. «Сиру» нафту (добуту із надр) спочатку підготовлюють до подальшого перероблення шляхом зневоднення і знесолення на спеціальних *електро-зневоднювальних і знесолювальних уставах* (ЕЛЗУ). Таку, попередньо підготовлену нафту як складну суміш основних за вмістом вуглеводневих і меншої кількості неуглеводневих сполук, *розділяють за методом і технологією атмосферної перегонки (за стандартних умов) на окремі частини*, кожна з яких є менш складною сумішшю, які називають фракціями або дистилатами.

2. Основними первнями нафти є: карбон – 83-87 % мас. та гідроген – 12-14 % мас. Крім того до складу нафти входять й інші первні (так звані гетеро-первні), зокрема: сульфур, кисень, нітроген, тощо, вміст яких коливається в межах (% мас.): сульфур – 0,1...8; кисень – 0,05...3,6; нітроген – 0,02...1,7.

На промислових уставах атмосферної перегонки в умовах нафтопереробного заводу (НПЗ) одержують основні фракції («світлі» дистилати), які випаровуються за температур певних інтервалів: бензинову – від початку кипіння – до 180 °С; лігроїнову (важку нафту) – (вузька фракція 140...180 °С); гасову – (широка фракція 140...240 °С); дизельну – 180...350 °С; кубовий залишок – мазут –

вище 350 °С. Із таких «світлих» дистилатів надалі виготовляють за різними технологічними схемами низку світлих нафтопродуктів, зокрема: а) бензини авто, авіаційні та бензини-розчинники (зокрема бензина-«галоша»); б) палива для реактивних двигунів; в) тракторні палива; г) гас освітлювальний; д) дизельні палива.

Таблиця 1.1

Основні класи вуглеводнів низькомолекулярної частини нафти, що википають в інтервалі 300...350 °С

Клас вуглеводнів	Загальна формула	Окремі представники
Алкани (парафіни) нормальної (<i>n</i> -) та <i>ізо</i> -(<i>i</i> -) -будови	C_nH_{2n+2}	<i>n</i> -Гексан – C_6H_{14} , 2-Метил-пентан- <i>i</i> - C_6H_{14} і більшим числом С-атомів: <i>n</i> -гектан, <i>n</i> -октан тощо; 2,3-диметил-пентан, <i>i</i> -октан тощо.
Нафтени (циклічні алкани або циклани):		
– моноциклічні	C_nH_{2n}	Циклопентан – C_5H_{10} ; цикло-гексан C_6H_{12} тощо алкіл-(Alk)-похідні, де Alk \equiv CH_3 -, C_2H_5 -, C_3H_7 - тощо: CH_3 - C_5H_9 – метил-циклопентан, $(CH_3)_2C_6H_{10}$ – диметил-цикло-гексан тощо;
– біциклічні	C_nH_{2n-2}	Декалін – $C_{10}H_{18}$, гідро-індан та їх алкіл-похідні
– трициклічні	C_nH_{2n-4}	Адамантан та ін.
Ароматичні вуглеводні (арени):		
– моноциклічні	C_nH_{2n-6}	Бензен C_6H_6 (бензол) та його алкіл-похідні: толуен CH_3 - C_6H_5 , ксилоли $(CH_3)_2$ - C_6H_4 (<i>орто</i> -, <i>пара</i> -, <i>мета</i> -) тощо;
– біциклічні	C_nH_{2n-12}	Нафталін $C_{10}H_8$ та його алкіл-похідні: 1-метил- чи 2-метил-нафталін, 1,2- чи 1,4-диметил-нафталін тощо.
Змішані (гібридні), наприклад, нафтенаренові	C_nH_{2n-8}	Тетралін, індан та їх алкіл-похідні

Залежно від структури НПЗ за певними технологіями реалізують процес вакуумної перегонки мазуту як кубового залишку атмосферної переробки нафти з одержанням важливих нафтопродуктів певного призначення, зокрема:

–а) у разі розгонки мазуту за паливною схемою роботи:

- вакуумний газойль – 350...500 °С;
- залишок – гудрон – понад 500 °С;

–б) у разі розгонки мазуту за паливно-оливною схемою:

- дистилятні оливи: легкі – 350...420 °С; середні – 380...450 °С; важкі – 420...500 °С;
- кубовий залишок (гудрон) – понад 500 °С.

Оливні дистиляти, що відбираються під час вакуумної перегонки мазуту, використовують для виготовлення низки мінеральних базових олив і пластичних мастил. Гудрон переробляють на залишкові оливи і товарний бітум.

3. Вуглеводнева частина усіх нафт представлена трьома їх класами: алканами (парафінами), циклічними алканами (цикланами або нафтенами), ароматичними сполуками (аренами). Із зростанням температур викіпання нафтових фракцій зростають середні молекулярні маси (М) компонентів, що входять до їх складу. У низькомолекулярній частині нафти (сполуки із значенням М в межах 250...350 та з температурою перегонки в інтервалі 300...350 °С), наявні найбільш прості за будовою вуглеводні (табл. 1.1).

4. В основу орієнтовної класифікації нафт різних родовищ покладені особливості фізичних і хімічних їх властивостей, зокрема:

а) за густиною (ρ_{15}^{15} , г/см³) нафти поділяють на: а) легкі, $\rho_{15}^{15} < 0,828$; б) середні, ρ_{15}^{15} в межах 0,828-0,884; в) важкі, $\rho_{15}^{15} > 0,884$;

б) за переважним хімічним складом розрізняють: 1) парафіністи; 2) парафіно-нафтонові; 3) нафтонові; 4) ароматичні; 5) нафтоно-ароматичні;

в) за вмістом сірки у нафті, а отже у відповідних фракціях нафтопереробки виділяють три їх класи: 1) І клас – малосірчиста

Таблиця 1.2

Узагальнена характеристика типових процесів переробки нафти за їх призначенням (заголовні позиції 1...6)

Найменування процесу	Сировина	Одержувані продукти
1. Розділення попередньо підготовленої (після установки ЕЛЗУ) нафти на фракції		
1.1 Стабілізація – видалення легких (летких) вуглеводнів	Підготовлена нафта, газовий конденсат	Вуглеводневі гази та стабілізована нафта
1.2 Атмосферна перегонка	Стабілізована нафта	Фракції дистилятів, мазут (рис. 1.2)
1.3 Вакуумна перегонка	Мазут, важкі нафтові залишки	Вакуумні дистиляти, гудрон, залишкові бітуми (рис. 1.2)
2. Поглиблена переробка на основі деструктивних хімічних процесів		
2.1 Термічний крекінг	Важкі фракції та залишки	Фракції дистилятів, залишок термокрекінгу
2.2 Каталітичний крекінг	Вакуумний газойль, деасфальтовані важкі фракції вторинних процесів	Вуглеводневі гази, зокрема олефінові, бензинові фракції, легкий та важкий газойль, крекінг-залишок.
2.3 Вісб-крекінг	Мазут, гудрон	Фракції дистилятів, котельне паливо
2.4 Коксування	Гудрон, важкі залишки різних процесів	Бензинові фракції та газойлі коксування, кокс
2.5 Пекування	Важкоароматизовані нафтові залишки, смоли піролізу, асфальти	Бензино-газойлеві фракції, пек
2.6 Виробництво технічного вуглецю	Важкоароматизовані нафтові залишки, смоли піролізу, асфальти	Згура
2.7 Гідрокрекінг	Вакуумний газойль, гудрон-деасфальтизат	Високостабільні мало-сірчисті фракції дистилятів, малосірчистий крекінг-залишок
2.8 Цеоформінг	Вуглеводні складу C5 – 200 °С; олефіновмісні гази, оксигенвмісні сполуки	Високооктанова бензина
3. Процеси «надання инертности» нафтопродуктам		
3.1 Гідроочищення	Свіжі фракції нафтоперегонки	Товарні нафтопродукти або їх компоненти, сировина для риформінгу

Продовження табл. 1.2

3.2 Гідрування	Фракції дистилатів	Фракції, очищені від аренів, олефінів та гетероатомних сполук
3.3 Демеркапטיзація	«Світлі» фракції нафти, бутан-бутиленова фракція – сировина для МТБЕ, мазут	Товарні нафтопродукти або їх компоненти
3.4 Риформінг	Бензинові фракції	Високооктанові компоненти бензинів з високим вмістом аренів
3.5 Депарафінізація середніх дистилатів	Гасові та дизельні фракції	Компоненти палив з низькою температурою застигання
3.6 Деасфальтизація	Гудрон, залишки вторинних процесів	Деасфальтизат – сировина для каталітичного крекінгу, асфальт-концентрат для виробництва бітумів
4. Процеси виробництва базових мінеральних олів		
4.1 Вакуумна перегонка	Вакуумний газойль	Вузькі вакуумні дистилати – технічні оливи
4.2 Деасфальтизація гудрону	Гудрон	Деасфальтизат, асфальт
4.3 Селективне очищення від смол і поліциклічних аренів	Технічні оливні дистилати і деасфальтизати гудрону	Оливні рафінації та екстракти селективного очищення
4.4 Селективна депарафінізація	Рафінації селективного очищення	Базові оливи та залишки гас, петролатум
4.5 Гідроочищення і гідроконверсія рафінатів	Рафінації селективного очищення	Базові оливи високої чистоти
5. Процеси виробництва продуктів нафтохімії		
5.1 Піроліз	Легкі прямогонні фракції	Етилен, пропілен та інші олефіни, дієни.
5.2 Оліго- і полімеризація	Олефіни	Ді- і три-олефіни – компоненти бензинів. Поліолефіни як товарні продукти.
5.3 Окиснення олефінів	Олефіни	Алкіленоксиди
5.4 Полімеризація алкіленоксидів	Алкіленоксиди	Поліалкілен-оксиди (ПАО, лапрол та ін.) як клас синтетичних олів і технічних рідин

Продовження табл. 1.2

5.5 Оксидкування	Алкіленокси + аміни, феноли, кислоти	Поверхнево-активні речовини (ПАР).
5.6 Алкілування ізопарафінів, олефінів	Ізобутан, олефіни	Високооктанові компоненти бензини
5.7 Алкілування: а) аренив олефінами, спиртами тощо б) олефінів спиртами	Бензол + олефіни Олефіни + спирти (метанол, етанол тощо)	Алкіл-бензоли як компоненти бензини, сировина для нафтохімії. Ефіри-оксигенати
6. Процеси виробництва водню для потреб НПЗ і водневої енергетики		
6.1 Риформінг	Бензинові фракції	Водень як супутній продукт виробництва високооктанової бензини
6.2 Парова каталітична конверсія	Природні та промислові гази, легкі рідкі фракції	Водень, супутні продукти CO, CO ₂ .
6.3 Паро-киснева газифікація	Заводські гази, мазут, нафтові залишки	Водень, супутні продукти: згура, CO, CO ₂ , H ₂ S.
6.4 Електроліз води	Вода	Водень, супутній продукт – кисень.

2) II клас – сірчиста нафта із вмістом сірки в межах 0,51-2,0 %, у фракціях: бензиновій – не більше 0,1 %, у гасовій – не більше 0,25 %, у дизельній – не більше 1 %; 3) III клас – високосірчиста нафта із вмістом сірки більше 2 % у фракціях: бензиновій – більше 0,1 %, гасовій – більше 0,25 %, дизельній – більше 1 %; г) залежно від виходу «світлих» фракцій, що википають до 350 °C нафти поділяють на три типи: 1) тип T₁ – не менше 55 %; 2) тип T₂ – 45-54,9 %; 3) тип T₃ – до 45 %;

г) залежно від сумарного вмісту дистильованих та залишкових базових мінеральних олів, похідних від переробки мазуту, нафти поділяють на чотири групи: 1) група M₁ – вихід базових олів не менше 25 % на нафту та не менше 45 % на мазут; 2) група M₂ – 15,0-24,9 % на нафту та не менше 45 % на мазут; 3) група M₃ – 15,0-24,9 % на нафту та не менше 30,0-44,9 % на мазут; 4) група M₄ – вихід олів до 25 % на нафту та до 30 % на мазут;

д) залежно від вмісту твердих парафінів (ТП, із кількістю С-атомів більше 12) нафти поділяють на три групи: 1) група П₁ – малопарафіниста нафта з вмістом ТП не більше 1,5 %; 2) група П₂ – парафіниста нафта з вмістом ТП – 1,5-6,0 %; 3) група П₃ – високопарафіниста нафта із вмістом ТП понад 6,0 %.

5. Основні процеси первинної та вторинної переробки нафти та процеси, що дозволяють поліпшити якість окремих, як проміжних компонентів нафтопродуктів, так і товарних продуктів, наведені в табл. 1.2 (крім того див. рис. 1.1 та рис. 1.2).

1.2. Нафтові палива

Призначення палив – перетворення енергії у формі тепла, що виділяється під час його спалювання у спеціальних камерах: а) в механічну енергію у двигунах різної будови і призначень; б) в енергію водяної пари у котельних уставах, яка використовується за двома схемами: 1) для виробництва електроенергії за схемою теплової електростанції (ТЕС): котел → парова турбіна → генератор; 2) для нагрівання води, як теплоносія у теплоенергоцентралях опалення (ТЕЦ) тощо.

З урахуванням технологій одержання, палива ділять на дистилятні і залишкові, які, в свою чергу, ділять за призначенням.

1.2.1. Дистилятні палива

До дистилятних палив відносять:

1)- **автомобільні та авіаційні бензини** для поршневих двигунів внутрішнього згоряння (ДВЗ) з примусовим запалюванням;

2)- **дизельні палива** для високооберткових поршневих двигунів внутрішнього згоряння з запалюванням від стискання;

3)- **реактивні палива** для повітряно-реактивних авіаційних двигунів;

4)- **газотурбінні палива** для суднових та стаціонарних енергетичних устав;

5)- **пічне побутове паливо** для невеликих котельних устав, що використовуються для опалення будинків та у сільському господарстві.



- а) автобензинів для;
- б) авіаційних бензинів і гасів;
- в) дизельних палив;
- г) реактивних палив;
- д) ароматичних вуглеводнів;
- е) аліфатичних вуглеводнів

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



Товарні мастильні матеріали:

- 1) Мінеральні;
- 2) Мінерально-синтетичні:
 - а) для двигунів;
 - б) для трансмісій;
 - в) індустріальні;
 - г) технічні рідини – гідравліка

Рис. 1.2. Структурно-логічна схема процесів виробництва мінеральних (нафтових) олив.

1.2.2. Залишкові палива

До залишкових палив відносять:

1) **моторні палива** для середньо- та малообертових дизелів (які встановлюються зазвичай на суднах різного призначення);

2) **котельне паливо** для транспортних та стаціонарних котельних устав (флотський та паливний мазути).

Найбільш важливою властивістю всіх видів палив є їх здатність забезпечувати повне згоряння з виділенням найбільшої кількості тепла. Паливо може згоряти тільки у газовій (паровій) фазі, тобто попередньо воно повинно бути переведено з рідкого в паровий стан.

Ступінь випаровування палива визначається умовами його використання та температурними межами википання: так для дистильованих палив основним показником є їх фракційний склад.

Особливості палива різного призначення характеризуються експлуатаційними властивостями відповідно ГОСТу 4.25-83 (Система показників якості продукції. Нафтопродукти. Палива рідкі. Номенклатура показників).

1.2.3. Бензини

Бензини призначені для поршневих авіаційних та автомобільних двигунів з примусовим спалахом. Незважаючи на різницю умов їх використання, авіаційні та автомобільні бензини характеризуються загальними показниками якості, які визначають їх експлуатаційні властивості, що різняться між собою чисельними значеннями, зазвичай більш низькими для автомобільних бензинів, ніж для авіаційних бензинів. Тому експлуатаційні властивості бензинів розглядаються разом, без розділення їх за призначенням, але в окремих випадках увага акцентується на специфіці умови використання бензинів.

Основні властивості бензинів, що забезпечують нормальну експлуатацію двигунів, є такі: а) повне випаровування для досягнення максимально можливої повноти згоряння; б) висока детонаційна стійкість для запобігання детонації під час експлуатації двигуна; в) висока хімічна стабільність, яка обумовлює відсутність здатності до

утворення відкладень у паливній системі двигуна, а також нагароутворення у камері згоряння; г) добра сумісність з матеріалами (низька корозійна агресивність по відношенню до металів та відсутність впливу на гумові технічні вироби); г) висока прокачуваність та низькотемпературні властивості, які забезпечують подачу бензинів у двигун без перебоїв.

1.2.4. Властивості нафтових палив

1. Випаровування (випаровуваність). Нормальна робота сучасного високообертового двигуна забезпечується за умов згоряння палива у дуже короткий проміжок часу від 0,002 с до 0,004 с. Для такого малого часу спалювання паливо повинно бути підготовлене таким чином: 1) повністю переведене з рідкого у паровий стан; 2) введене у склад робочої суміші у певному співвідношенні з повітрям.

Повнота випаровування палива визначається швидкістю випаровування, яка обумовлена фізичними властивостями палива, а також чинниками експлуатаційного характеру та конструкцією двигуна. До фізичних властивостей палива, від яких залежить швидкість та повнота його випаровування відносяться: 1) температурні межі википання палива, що визначаються його фракційним складом; 2) тиск насиченої пари; 3) скрите тепло випаровування; 4) коефіцієнт дифузії пари; 5) в'язкість; б) поверхневий натяг; 7) теплоємність.

Експлуатаційні чинники визначаються умовами використання палив у двигунах, тобто режимами їх роботи. Паливо випаровується головним чином у карбюраторі. Але, залежно від режиму роботи двигуна та фракційного складу палива, не вся бензина переходить у паровий стан. Частина палива осідає у вигляді рідкої плівки у всмоктувальній системі двигуна, що дуже небажано. Внаслідок утворення рідкої плівки робоча суміш розподіляється за циліндрами двигуна нерівномірно і до них потрапляє пара різного фракційного складу. Рідка плівка палива, окрім того, що потрапляючи у циліндри двигуна, змиває з їх стінок змащувальні оливи та проникає через

зазори поршневих колець у картер двигуна. Це негативно позначається на потужности та економічності двигуна, олива при цьому розріджується і знос робочих поверхонь двигуна збільшується.

З усіх фізичних властивостей випаровуваність бензини значною мірою залежить від його фракційного складу та тиску насиченої пари. Якщо за в'язкістю, поверхневим натягом, теплоємністю та схованим теплом випаровування бензини порівняно мало різняться між собою, то за фракційним складом та тиском насиченої пари вони можуть помітно різнитися.

З фракційним складом бензини пов'язані такі важливі експлуатаційні характеристики двигуна, як можливість та швидкість його запуску за низьких температур, здатність до утворення «парових пробок» у паливній системі двигуна, швидкість прогріву двигуна, знос циліндро-поршневої групи, витрати палива.

Пускові властивості та здатність до утворення «парових пробок» значною мірою визначаються тиском насиченої пари бензини: чим він вище, тим більша і ступінь випаровування бензини. Тиск насичених парів залежить від температури і зменшується з її зменшенням. За тиском насичених парів бензини визначають їх концентрацію у робочій суміші, яка надходить у двигун. За певного тиску насичених парів бензини їх концентрація у робочій суміші стає менше нижнього рівня спалаху бензини і пуск двигуна стає неможливим. За умов концентрації парів бензини у робочій суміші навіть несуттєво перевищуючій рівень її спалаху, запуск двигуна за низьких температур також утруднюється.

На рис. 1.3 наведена залежність температури повітря, за якої можливий запуск двигуна, від тиску насиченої пари бензини. Тиск насиченої пари бензини звичайно визначають за $37,8^{\circ}\text{C}$ на спеціальному приладі.

Для бензинів різного фракційного складу встановлена залежність між вмістом низькокиплячих фракцій бензини, температурою та легкістю запуску двигунів автомобілів з різною конструкцією паливної системи.

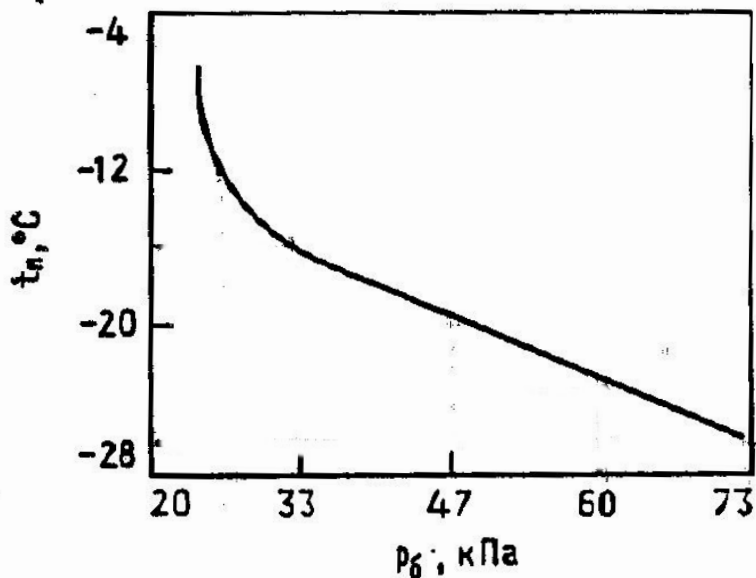


Рис. 1.3. Залежність температури повітря, за якої можливий запуск двигуна (t_n), від тиску насиченої пари бензину (P_6).

Температура повітря, за якої можливий запуск двигуна, визначається температурою початку кипіння бензину та температурами википання 10 та 20 % (об.), а також за об'ємом бензину, що випаровується за умови 70 °С. Для оцінки пускових властивостей автомобільних бензинів для авт найбільш характерною є температура, за якої википає 10 % (об.). Вплив температури википання 10 % (об.) бензину $t_{10\%}$ на мінімальні температури повітря t_{\min}^{nosimp} , за яких можливий запуск двигуна з різною конструкцією паливної системи, можна оцінити за даними наведеними у табл. 1.3.

Таблиця 1.3

Вплив температури википання 10 % (об.) бензину на мінімальні температури повітря, при яких можливий запуск двигуна

$t_{10\%}, ^\circ\text{C}$	48	59	64	68	75	77	86
$t_{\min}^{nosimp}, ^\circ\text{C}$	-22...-27	-19...-23	-16...-19	-13...-17	-8...-13	-7...-12	-1...-8

Найбільшу схильність до втрат від випаровування мають автомобільні бензини, до складу яких входить бутанова фракція з ГФУ та бутан-бутенова фракція газів каталітичного крекінгу. Меншими втратами від випаровування характеризуються автомобільні бензини, до складу яких входять такі низькокиплячі компоненти, як газова бензина та ізопентанова фракція.

У паливній системі двигуна можливо утворення парових пробок внаслідок інтенсивного випаровування бензини: за надмірного нагрівання палива у літню пору, при підйомі літака на висоту або під час експлуатації авто у високогірних умовах у результаті зниження атмосферного тиску.

На рис. 1.4 наведена залежність допустимої висоти польоту літака від тиску насиченої пари бензину за різних температур, а на рис. 1.5 – температурні межі працездатности двигунів авт залежно від фракційного складу та тиску насиченої пари бензини.

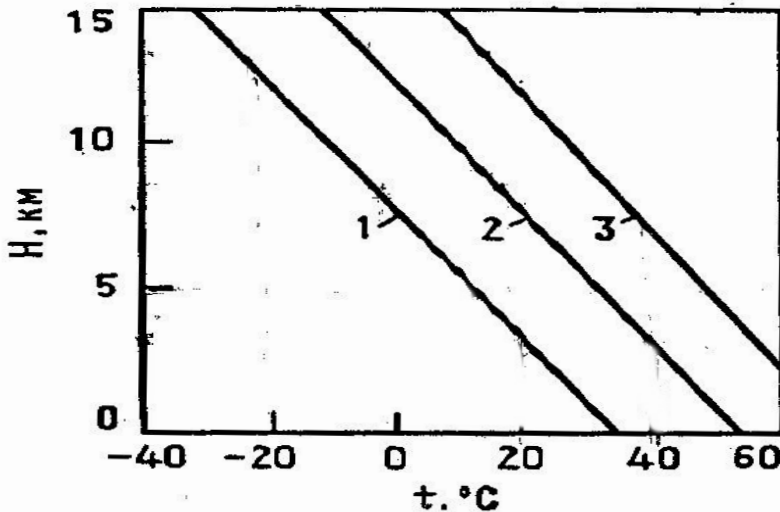


Рис. 1.4. Залежність допустимої висоти польоту літака (H) від температури бензини (t) за певних значень тиску її насиченої пари:
1 – 86 кПа; 2 – 60 кПа; 3 – 34 кПа.

Обмерзання карбюратора відбувається внаслідок замерзання краплинок води, яка надходить з картерними газами, а також тієї, яка конденсується з повітря, внаслідок різкого зниження температури робочої суміші під час інтенсивному випаровуванні бензини у карбюраторі. За температури нижче 0°C на стінках карбюратора, у жиклері розпилювачі і, в першу чергу, на дросельній затулці утворюється лід, що викликає перебої у роботі двигуна, а за особливо несприятливих умов двигун зупиняється.

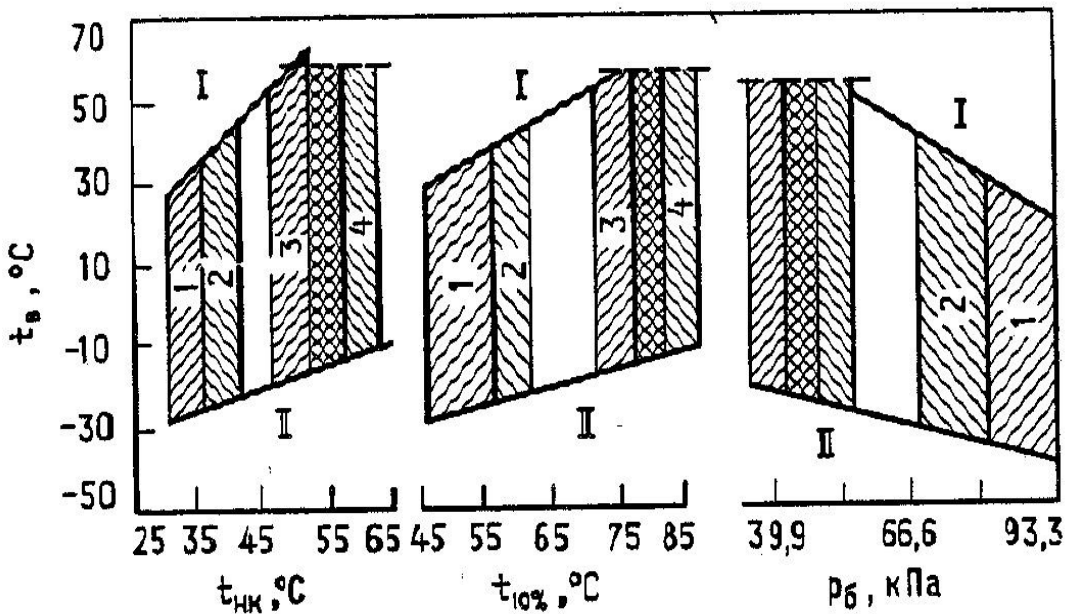


Рис. 1.5. Допустима температура працездатности автомобільних двигунів залежно від фракційного складу (температура початку кипіння – $t_{нк}$, температура википання 10 % (об.) бензини – $t_{10\%}$) та тиску насиченої пари ($P_{б}$) бензини: I – для північної кліматичної зони; 2 – зимовий; 3 – літній; 4 – для південної кліматичної зони; I – утворення парових пробок; II – холодний двигун не запускається.

Ступінь обмерзання карбюратора залежить від температури повітря, його відносної вологості, випаровуваності бензини, головним чином від температури википання 10 % (об.), тепла випаровування вуглеводнів, що входять до складу бензини та

конструкції паливної системи двигуна. Бензини, які легко випаровуються майже повністю переходять у парову фазу у карбюраторі, що призводить до значного зниження температури робочої суміші. Під час використання таких бензинів обмерзання карбюратора можливе у більш широких діапазонах температур та відносної вологості повітря. Найбільша ступінь обмерзання карбюратора спостерігається за температури повітря $4,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, за якої обмерзання відбувається вже за відносної вологості повітря 60% , а за 100% вологості повітря обмерзання відбувається у межах температур від $-7\text{...}-8\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $12\text{...}13\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 1.6).

Для запобігання обмерзанню запропоновано підігрівати повітря, що надходить у карбюратор (конструктивні заходи) або додавати до бензини антильодоутворювальні присадки.

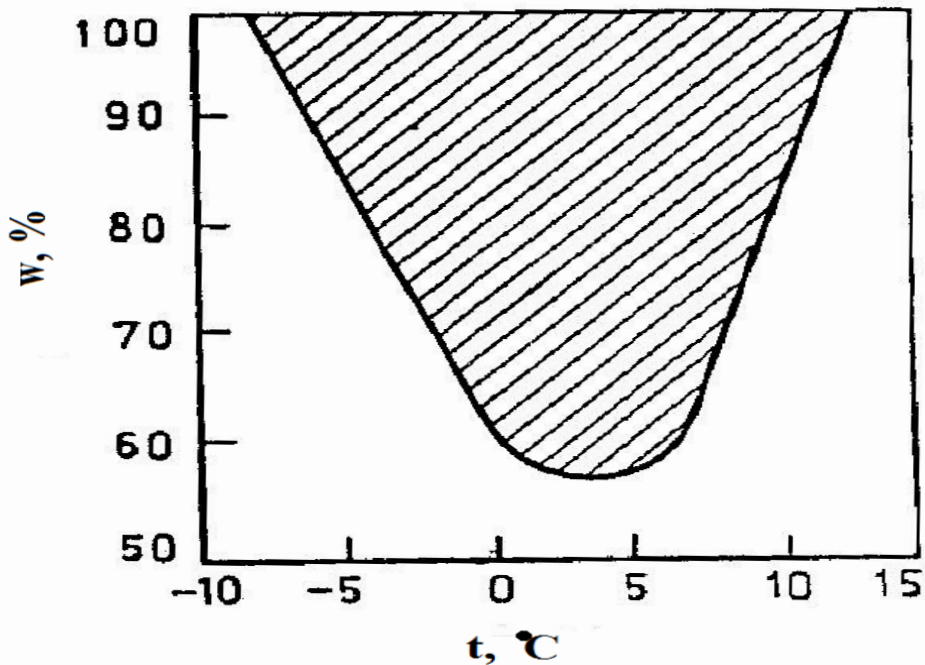


Рис. 1.6. Межі температури (t) та відносної вологості повітря (W), які небезпечні для обмерзання карбюратора авто.

Тривалість прогріву двигуна залежить від температури википання 50 % (об.) бензини $t_{50\%}$ та температури навколишнього середовища. У міру зниження $t_{50\%}$ прогрів двигуна прискорюється, особливо за низьких температур повітря, покращується його здатність переходити з одного режиму роботи на інший.

Для нормальної роботи двигуна важливе значення має рівномірність розподілу робочої суміші за окремими циліндрами. Вона визначається повнотою випаровування бензини та характеризується температурами википання 90 % (об.) та кінця кипіння бензини. За високих значень цих температур найбільш висококиплячі фракції бензини не встигають випаровуватися у впускному трубопроводі двигуна і у вигляді рідкої плівки поступають у циліндри. Внаслідок неповного згорання бензини у камері згорання підвищуються його витрати та знижується економічність та потужність двигуна (рис. 1.7).

2. Детонаційна стійкість. Цей показник для авіаційних та автомобільних бензинів є головним та характеризує здатність палива згоряти у двигуні із спалахуванням від іскри без детонації. За певних умов роботи двигуна нормальний процес згорання палива порушується і швидкість розповсюдження фронту полум'я різко зростає і досягає 2000 – 2500 м/с замість 20 – 30 м/с.

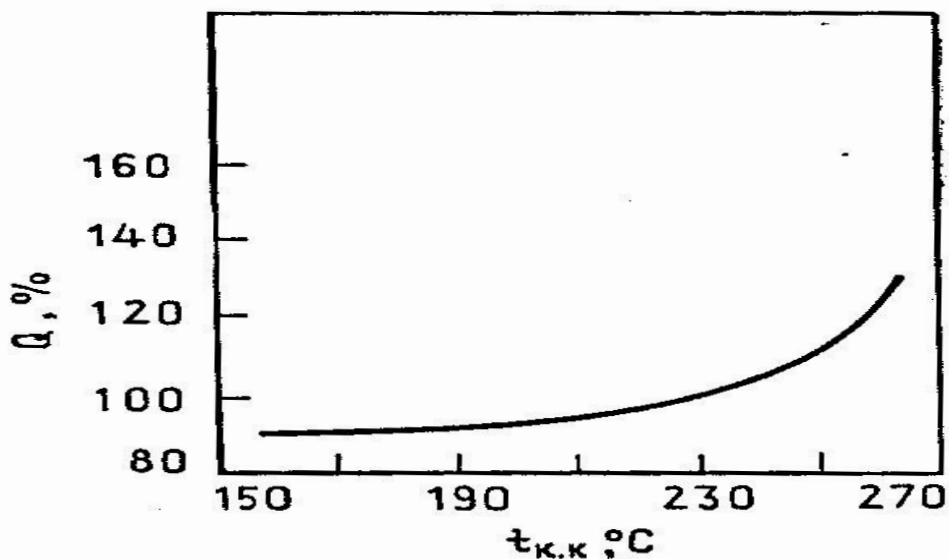


Рис. 1.7. Залежність відносних витрат бензини під час експлуатації авто (Q) від температури кінця кипіння бензини ($t_{к.к.}$).

Згоряння приймає вибуховий або детонаційний характер, який супроводжується дуже високими місцевими підвищеннями температури та тиску, різким металічним звуком та падінням потужності. Найбільш схильна до детонації та частина робочої суміші, що згоряє останньою. Детонація призводить до перегріву двигуна, неповному згорянню палива, димленню відпрацьованих газів, падінню потужності, прогорянню поршнів та виведенню двигуна з ладу. Здатність палива до детонації залежить від його вуглеводневого складу, а також від конструктивних та експлуатаційних чинників двигуна.

Детонаційну стійкість бензинів визначають на одноциліндрових двигунах із змінним ступенем стиску та подають в одиницях октанового числа (ОЧ). ОЧ – умовна одиниця вимірювання детонаційної стійкості (ДС), яка чисельно дорівнює відсотковому за об'ємом (% об.) вмісту ізооктану в його суміші з гептаном, еквівалентної за детонаційною стійкістю паливу, що досліджується за

стандартних умов. Для ізооктану детонаційна стійкість прийнята рівною 100, а для гептану – 0. Якщо, наприклад, досліджувана бензина за своєю детонаційною стійкістю виявила під час випробувань еквівалентною сумішшю з 80 % (об.) ізооктану та 20 % (об.) гептану, то октанове число цього палива дорівнює 80. Або бензина з октановим числом 90 за своєю детонаційною стійкістю еквівалентна суміші, що складається з 90 % (об.) ізооктану та 10 % (об.) гептану.

Октанове число бензинів для авт визначається двома методами: моторним та дослідницьким, а октанове число авіаційних бензинів тільки моторним методом. Різницю в октанових числах, визначених дослідницьким та моторним методами називають чутливістю палива. Моторний метод об'єктивніше характеризує антидетонаційні властивості бензинів за форсованого режиму роботи двигуна. Дослідницький метод більш точно описує властивості палива за умов його використання у містах (рух з невеликими швидкостями та частими зупинками).

У якості додаткової характеристики детонаційної стійкості авіаційних бензинів виступає сортність. **Сортність** – це характеристика, яка показує величину потужності двигуна (у %) під час роботи на досліджуваному паливі у порівнянні з потужністю, яка одержана на еталонному ізооктані, потужність якого прийнята за 100.

Детонаційна здатність авіаційних та автомобільних бензинів визначається їх вуглеводневим складом та наявністю антидетонатора, що вводиться у малих концентраціях для покращення антидетонаційних властивостей бензини. Залежно від вмісту у бензинах вуглеводнів того або іншого класу та їх будови, а також концентрації антидетонатора, детонаційна стійкість бензини коливається у дуже широких межах. Для парафінових вуглеводнів вона знижується з підвищенням молекулярної маси та підвищується при розгалуженні молекули. Детонаційна стійкість ненасичених вуглеводнів з відкритою структурою (олефіни) як нормальної будови, так і ті, що мають одну метильну групу у ланцюгу, значно вища, ніж

у відповідних їм за будовою парафінових вуглеводнів. Найбільш високу детонаційну стійкість мають ароматичні вуглеводні. Октанове число їх за моторним методом перевищує 90 одиниць, досягаючи для бензолу 111,6. Як і у нафтових вуглеводнів октанові числа ароматичних вуглеводнів при збільшенні бокового нерозгалуженого ланцюга знижуються, але менш різко, а розгалуження бокового ланцюга суттєво не впливає на октанове число. Наявність двох або декількох CH_3 -груп у молекулі ароматичних вуглеводнів підвищує детонаційну стійкість, а при переході від *пара*- до *орто*-ізомеру октанове число знижується.

Структура вуглеводнів має великий вплив на підвищення детонаційної стійкості під час додавання до них антидетонатора. З усіх класів вуглеводнів найбільш чутливими до останнього є парафінові вуглеводні. Загалом же, як правило, чим нижче октанове число вуглеводню, тим більш чутливим він є до антидетонатора. Найменш чутливими до антидетонаторів є ароматичні та ненасичені вуглеводні, особливо сильно розгалужені, тоді як низькооктанові олефіни є більше чутливими до них. Нафтові вуглеводні займають проміжне становище і серед них низькооктанові також найбільш сприйнятні до антидетонатора. За наявності в бензині для авт сірчистих сполук здатність у сприйнятті антидетонатора суттєво знижується.

Сортність авіаційних бензинів залежить від структури вуглеводнів, що входять до їх складу, і як правило, чим вище октанове число вуглеводню, тим вища і його сортність. Така залежність характерна для кожного класу вуглеводнів окремо, але не завжди. Помітно порушується ця залежність під час порівняння октанового числа та сортності вуглеводнів різних класів. Максимальні значення сортності (більше 200) мають ароматичні вуглеводні, циклопентан та деякі сильно розгалужені парафінові вуглеводні, наприклад 2,2,3-триметилбутан (триптан). Висока сортність характерна для інших низькомолекулярних нафтових

вуглеводнів. Сорптивність малорозгалужених парафінових вуглеводнів і особливо нормальної будови надзвичайно низька.

Бензини більшості технологічних процесів, як правило, не задовольняють вимогам, що висуваються до автомобільних та авіаційних бензинів, за детонаційною стійкістю. Підвищення детонаційної стійкості бензинів досягається за рахунок додавання до базових бензинів високооктанових компонентів у кількості 5 – 30 % та антидетонаторів. Застосування останніх у порівнянні з високооктановими компонентами більш ефективно та економічно. Тому, до бензинів додають антидетонатор – тетраетилсвинець (ТЕС), а також тетраметилсвинець (ТМС).

За підвищених температур проходить дисоціація ТЕС з утворенням діоксиду свинцю (PbO_2), який і обумовлює антидетонаційне згоряння, тому що реагує з пероксидами, які утворюються під час окислення вуглеводнів та викликають детонацію. Діоксид свинцю має високу температуру плавлення ($880^{\circ}C$) і здатний відкладатися у вигляді твердого продукту (нагару) на окремих поверхнях деталей двигуна, погіршує його роботу та скорочує його ресурс. Для попередження цього у бензині додають сполуки, що здатні утворювати з оксидами свинцю леткі продукти, які виносяться з двигуна разом з відпрацьованими газами. Суміш ТЕС з такими речовинами, які іменують «виносниками», які беруть з 10-15 % надлишком, називають етиловою рідиною.

Свинцеві антидетонатори надотруйні і тому підвищують токсичність бензинів. Етилова рідина немає кольору, тому з метою безпеки її забарвлюють у світло-жовтий колір додаванням спеціального барвника (0,4 г на 1 кг рідини), а також антиокисної речовини – 0,02-0,08 % *n*-оксі-дифеніламіна. Ефективність етилової рідини повинна становити 17 октанових одиниць за моторним методом при додаванні на 1 кг палива (додається невелика кількість етилової рідини – 1,7-2 cm^3). Такі антидетонатори екологічно небезпечні (як для довкілля, так і для людини). Саме тому в усіх країнах світу розробляються заходи зі скорочення або повного

припинення виробництва етильованих бензинів шляхом заміни їх на високооктанові компоненти. В якості альтернативи таким екологічно небезпечним присадкам-антидетонаторам, як ТЕС чи ТМС, запропоновано використовувати нові киснево-вмісні сполуки як компоненти (10 % об. і більше), які виявили здатність підвищувати октанове число бензинів. Таким найбільш вживаним високооктановим компонентом бензинів є *трет*-бутил-метиловий етер (технічна назва – «ефір ТБМЕ»). Етер кипить за 55 °С та має високі значення октанових чисел (115-135 за дослідницьким та 98-100 за моторним методами). Він добре розчиняється у бензині і сприяє повнішому згорянню палива, а отже і зменшенню шкідливих викидів летких органічних сполук. Додавання ТБМЕ як компонента бензини у кількості 11 % дозволяє отримати неетильовану бензину АІ-93 з залученням до неї до 15-20 % низькооктанових компонентів. І хоча світове виробництво ТБМЕ та споживання перевершило 17 млн. т/рік, проте з урахуванням недавно виявлених його канцерогенних властивостей, все більше поширюються серйозні заперечення стосовно його використання як високооктанового компоненту.

Неетильовані бензини А-76 та АІ-93, які містять до 11 % ТБМЕ ще дозволені до застосування в Україні. Проте за межами України ведуться дослідження та пошук нових ефективних, дешевих і доступних замінників ТБМЕ.

3. Хімічна стабільність палив характеризує їх здатність до окиснення під час тривалого зберігання, транспортування та перекачування. Хімічна стабільність бензинів для авт обумовлюється, перш за все, наявністю в них ненасичених вуглеводнів, які відрізняються підвищеною здатністю до окиснення. Найбільш здатні до окиснення дієни, які мають супряжені подвійні зв'язки, особливо циклічні. Малостійкими до окиснення є ароматичні вуглеводні з подвійним зв'язком у боковому ланцюгу. Найбільш стійкими до окиснення є олефіни, причому низькомолекулярні олефіни менш стабільні, ніж високомолекулярні тієї ж будови. З розгалуженням структури молекули олефіна або при наближенні подвійного зв'язку

до її середини стабільність олефінів знижується. Дієни з віддаленими один від одного подвійними зв'язками за стабільністю наближуються до олефінів. Під впливом різних чинників (температура, кисень повітря, каталітичний вплив металів, світло, тощо) вони швидко окиснюються та полімеризуються з утворенням смолистих речовин та кислот. Накопичуючись у бензині, смолисті речовини різко погіршують його експлуатаційні властивості.

Первинними продуктами окиснення вуглеводнів є гідропероксиди – сполуки, які мало стійкі та здатні до швидкого перетворення за різними напрямками, залежно від умов окиснення. За низьких температур (зберігання бензинів) гідропероксиди за низкою послідовних спонтанних окисно-відновних реакцій з утворенням: спочатку спиртів, далі перетворюються у альдегіди-кетони, і, насамкінець, накопичуються кислоти та олігомерні смолисті сполуки. На початковій стадії окиснення вміст у бензині смолистих речовин незначний і вони повністю розчиняються у паливі. При подальшому окисненні вміст смолистих речовин зростає, будова їх ускладнюється і розчинність у бензині знижується. Розчинність смолистих речовин знижується настільки, що вони висаджуються з палива, відкладаються на стінках та дні ємностей, трубопроводів або у ємностях авто.

Здатність бензинів для авт до смолоутворення значною мірою залежить: від температури, різко зростаючи з її підвищенням, а також від поверхні контакту бензинів з повітрям та з металами, від інтенсивності обміну повітря, а також каталітичного впливу металів. Сильний вплив на хімічну стабільність бензини має мідь, слабшу – свинець. У авіаційних бензинах вміст ненасичених вуглеводнів незначний і тому їх достатня хімічна стабільність може бути забезпечена додаванням до них антиокисних присадок, наприклад, п-оксі-дифеніл-аміну (0,02-0,03 %).

Враховуючи, що бензини для авт містять специфічні ненасичені вуглеводні, тому більш здатні до окиснення, проблема забезпечення їх належної хімічної стабільності за рахунок антиокисних присадок

набуває особливого значення. Допущені до застосування в якості сучасних ефективних антиокислювачів такі сполуки: йонол (0,01 %) до авіаційних бензинів, а до автомобільних бензинів – агідол-12 (до 0,3 %).

Йонол (Агідол-1) – торгова назва фенольної сполуки 2,6-ді-*трет*-бутил-4-метилфенола (2,6-ді-*трет*-бутил-*n*-крезола) - тверда речовина, яка добре розчиняється в бензинах та не розчиняється у воді. Агідол-12 представляє собою 50 % розчин у толуолі або у сильно ароматизованій бензиновій фракції кубового залишку, що одержується у процесі регенерації метанолу під час виробництва йонолу. Агідол-12 добре розчиняється у бензині, за ефективністю незначно поступається йонолу, але значно дешевший.

4. Схильність до утворення відкладень та нагароутворенню.

Використання бензинів, до складу яких входять ненасичені вуглеводні, які здатні до окиснення, а також сполуки, які містять нітроген, оксиген, та сульфур, призводить до утворення відкладень на деталях двигуна та в його паливній системі. Відкладення спостерігаються у паливній ємності, карбюраторі, у всмоктуючому колекторі, на клапанах, у камері згоряння, на нижніх поверхнях поршня, на поршневих кільцях і в картері. Відкладення у двигуні та паливній системі порушують нормальну експлуатацію двигуна та можуть призвести до його зупинки та аварії. Склад відкладень та швидкість їх накопичення залежить не лише від якості бензинів, а і від конструктивних особливостей та режиму експлуатації двигуна.

При використанні бензинів, які містять смолисті та смолоутворюючі сполуки (ненасичені вуглеводні, нітроген-, оксиген- та сульфурмісні сполуки), спостерігається подальше окиснення смолоутворюючих сполук у смолисті речовини з осадженням останніх із палива на робочих поверхнях. Процес проходить особливо енергійно у карбюраторі та у всмоктуючому колекторі, де, не зважаючи на малий проміжок часу, умови для окиснення найбільш сприятливі – великий надлишок повітря, підвищені температури та добре розпилення. Оскільки у паливній системі випаровується

основна маса бензини, і саме там легко досягається така концентрація смолистих речовин, вище якої починається їх випадіння з бензини в осад.

На рис. 1.8 наведено результати впливу температури робочої суміші на масу відкладень у всмоктуючому колекторі та нагару у циліндрах двигуна під час використання бензинів з різним вмістом сполук, які є потенційним джерелом смолистих речовин і нагорянь.

Поряд зі смолоутворюючими сполуками нагароутворення у двигунах визивають ароматичні вуглеводні, сполуки сульфуру та етилова рідина, які містяться у бензинах. Вплив сполук сульфуру та тетраетилсвинцю на здатність бензини до нагароутворення у двигуні можна оцінити за масою нагару (табл. 1.4).

5. Експлуатаційні властивості бензинів. Сумісність з матеріалами. Автомобільні та авіаційні бензини при зберіганні, транспортуванні та використанні можуть викликати корозію матеріалів, з яких виготовляються трубопроводи, резервуари та ємності машин (сталь), а також їх паливні системи та арматура (сталь, спижи, мосяжи та інші стопи).

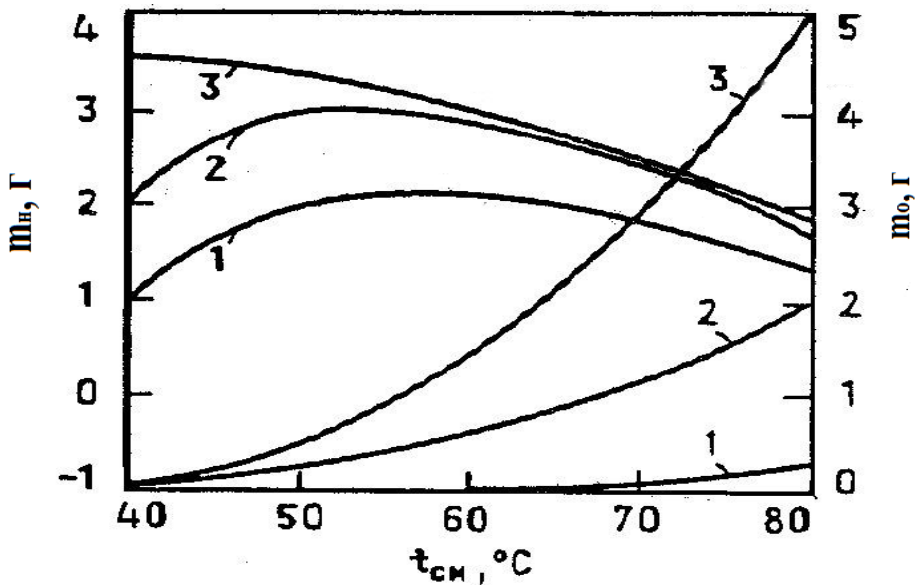


Рис. 1.8. Залежність маси відкладень у всмоктувальному трубопроводі (m_0) та нагорянь у циліндрах (m_n) від температури

робочої суміші під час використання бензинів з різним вмістом смолоутворюючих речовин: 1-3 – 3, 18, 35 мг/100 см³ відповідно.

Таблиця 1.4

Залежність маси нагару від вмісту тетраетилсвинцю та сульфуру у бензинах

Вміст:					
- тетраетилсвинець, г/кг	0	0,27	0,54	1,0	1,5
- сульфур, %	0,046	0,100	0,200	-	0,367
Маса нагару:					
- на пластині, мг/г	2,0	7,6	8,8	12,7	14,0
- на поверхнях двигуна, г	1,90	2,93	4,26	-	5,7

Корозійна агресивність бензинів обумовлена наявністю у них органічних сульфід- і кисневоміських сполук кислотного характеру та можливим попаданням до них водорозчинних неорганічних кислот та лугів, сірководню та вільного сульфуру, вміст яких у бензинах ретельно лімітується з постійними обмеженнями. Корозійну агресивність бензинів оцінюють за результатами випробовувань на мідну пластинку або за показником кислотности (рН).

Сірчисті сполуки інших класів, які можуть міститися у бензинах не викликають корозію, але продукти їх згоряння, головним чином досить агресивний діоксид сірки, спричиняє корозійне зношування деталей двигуна, що погіршує його потужність та економічність. Тому вміст сірки у авіаційних та автомобільних бензинах ретельно регламентується.

Прокачуваність. Бензини замерзають за температури нижче мінус 60 °С, мають низьку в'язкість та дуже спадну в'язкісно-температурну характеристику. Вони добре прокачуються навіть за низьких температур, але виявляють низькі протизношувальні властивості. Внаслідок відсутності у паливних системах карбюраторних двигунів деталей, що знаходяться у динамічному

контакті та потребують змащування, низькі протизношувальні властивості бензинів не є їх негативною якістю.

Важливим показником якості бензинів, перш за все авіаційних, є їх тепло згорання, яке впливає, як на потужність двигуна, так і на питомі витрати палива та пов'язану з цим дальність польоту літаків.

Розрізняють верхнє та нижнє теплоти згорання ($Q_{згор}^6$ та $Q_{згор}^H$).

Верхнє значення тепла $Q_{згор}^6$ враховує тепло, яке виділяється під час конденсації пари води, яка утворюється при згоранні вуглеводнів палива. Враховуючи, що температура продуктів згорання у двигуні вище температури конденсації водяної пари, визначальною характеристикою бензинів є, в першу чергу, $Q_{згор}^H$. Вона залежить від вуглеводневого складу бензинів, тобто від відношення вмісту гідрогену до вмісту карбону (H/C) у молекулах вуглеводнів, підвищуючись із зростанням цього відношення. Найбільшу $Q_{згор}^H$ мають парафінові вуглеводні, які мають максимальне відношення H/C, а найменшу – ароматичні, у зв'язку з чим бензини, які збагачені ароматичними вуглеводнями виявляють більш низькі значення тепла згорання. Нижнє тепло згорання бензинів коливається у порівняно вузьких межах. Для автомобільних бензинів вона не регламентується, а для авіаційних – повинна бути не нижче 43 – 44МДж/кг.

1.2.5. Асортимент, склад та якість бензинів для авт

1. Бензини для авт випускають 4-х марок (ГОСТ 2084-77): А-72, А-76, АІ-93 та АІ-98. Цифри означають мінімальні октанові числа бензини за моторним методом для А-72 та А-76 і за дослідницьким – для АІ-93 та АІ-98. Бензину А-72 виробляють тільки у неетильованому виді, інші – у неетильованому та етильованому.

Автомобільні бензини, за виключенням бензини АІ-98, поділяють на літній та зимовий види: а) літній призначений для використання у всіх регіонах країни з 1 квітня до 1 жовтня; б) зимовий призначений для використання з 1 жовтня до 1 квітня. Характеристики бензинів для авт наведені у табл. 1.5.

2. Бензини для авт є композиційними паливами (тобто сумішшю компонентів), які одержують у результаті різних технологічних процесів переробки нафти. Вони різняться вуглеводневим та фракційним складом і, як наслідок, детонаційною стійкістю. Більш низькооктанові компоненти входять до складу бензини А-72; для одержання бензинів АІ-93, особливо не етильованого, та АІ-98 використовують високооктанові компоненти, які мають високу детонаційну стійкість і які одержують у процесі каталітичного риформінгу. До автомобільних бензинів додають також продукти: прямої перегонки нафти різного фракційного складу, каталітичного риформінгу, прямогонних низькооктанових бензинів, каталітичного крекінгу, термічного крекінгу, бензини піролізу та гідрокрекінгу, газову бензину, рафінати від процесу одержання ароматичних вуглеводнів, технічні бутани, пентани, гексани, а також у якості високооктанових компонентів – алкілат та ароматичні вуглеводні.

Таблиця 1.5.

Характеристика бензинів для авт

Показник	А-72	А-76*	АІ-93*	АІ-98*
Детонаційна стійкість, октанове число, не менше: моторний метод дослідницький метод	72 не норм.	76	85 93	89 98
Вміст свинцю, г/дм ³ , не більше	-	-/0,17	-/0,37	-/0,37
Фракційний склад, °С: початок кипіння, не нижче: літній вид зимовий вид 10 % (об.), не вище: літній вид зимовий вид 50 % (об.), не вище: літній вид зимовий вид	35 70 55 115 100	35 не норм. не норм. 70 55 115 100	35 70 55 115 100	35 70 - 115 -

Продовження табл. 1.5

90 % (об.), не вище: літній вид	180	180	180	180
зимовий вид	160	160	160	-
кінець кипіння, не вище: літній вид	195	195	195	195
зимовий вид	185	185	185	-
Залишок у колбі, %, не більше	1,5	1,5	1,5	1,5
Залишок і втрати, %, не більше	4,0	4,0	4,0	3,5/4,0
Тиск насиченої пари бензини, кПа (мм.рт.ст.): літній вид, не більше	66,7(500)	66,7 (500)	66,7 (500)	66,7 (500)
зимовий вид	66,7-93,3 (500-700)	66,7-93,3 (500-700)	66,7-93,3 (500-700)	66,7 (500) -
Кислотність, мг КОН/100 см ³ , не більше	3,0	1,0/3,0	0,8/3,0	1,0/3,0
Вміст фактичних смол, мг/100 см ³ , не більше: на місці виробництва	5	3/5	відсутнє/5	3/5
на місці споживання	10	8/10	2/7	5/7
Індукційний період: на місці виробництва бензини, хв, не менше	600	1200/900	1200/900	1300/900
Вміст сульфуру, %, не більше	0,12	0,02/0,1	0,01/0,1	0,05/0,1
Опір корозії (випробовування на мідній пластинці)	Витримує			
Вміст: водорозчинних кислот та лугів механічних домішок та води	Відсутність Відсутність			
Густина за 20°C	Не нормується. Визначення обов'язкове.			
*Наведені через дріб значення відповідають: чисельник – марці вищої категорії якості, знаменник – першій категорії якості.				

3. Продукти прямої перегонки – бензини та їх фракції з різними межами википання – мають низькі октанові числа, що обумовлено їх вуглеводневим складом та температурними межами википання. Як правило, чим легше фракція, тим більше октанове число. Прямогонні бензини з переважним вмістом парафінових вуглеводнів нормальної або слабкорозгалуженої будови мають нижчі октанові числа у порівнянні з бензинами, у складі яких переважають нафтові вуглеводні. Вміст у бензинах прямої перегонки ароматичних вуглеводнів зазвичай низький, тому і їх вплив на октанове число бензини незначне. У табл. 1.6 наведені октанові числа прямогонних бензинів та їх фракцій різних нафтопереробних підприємств.

Для підвищення октанових чисел прямогонних бензинів використовують процес каталітичного риформінгу, за якого відбувається дегідрування шестичленних нафтових вуглеводнів, а також дегідроциклізація нормальних і слабкорозгалужених парафінових вуглеводнів у ароматичні. Крім того, у перебігу риформінгу мають місце ізомеризація парафінових вуглеводнів та ізомеризація п'ятичленних нафтових у шестичленні з наступним дегідруванням останніх в ароматичні вуглеводні. Ступінь ароматизації та ізомеризації вуглеводнів залежить від режиму процесу: за м'якого режиму риформінгу вміст ароматичних вуглеводнів у бензині становить 35-40 %, а за жорсткого – досягає 65-80 %. З метою підвищення октанового числа низькокиплячих бензинових фракцій (C₅-C₆) використовують процес ізомеризації, в результаті якої нормальний пентан та гексан перетворюються у ізополуки.

4. Застосування процесів каталітичного та термічного крекінгу, а також спеціального коксування для одержання компонентів автомобільних бензинів дозволяє збільшити ресурси бензинових фракцій, тому що сировиною для каталітичного крекінгу є гасо-газойлеві атмосферні та газойлеві вакуумні фракції, а для термічного крекінгу та коксування – залишкові продукти (мазут та

гудрон). У бензинах термічних процесів (крекінгу та коксування) міститься до 40 % ненасичених вуглеводнів і тому вони легко окиснюються під час зберігання та використання з утворенням смолистих продуктів та осадів. Їх детонаційна стійкість дещо вища, ніж у відповідних до них за фракційним складом прямогонних бензинів. Вміст загальної сірки у бензинах термічних процесів досягає 0,3– 0,4 %, що суттєво обмежує їх залучення до товарних бензинів.

Таблиця 1.6

Октанові числа компонентів автомобільних бензинів

Компонент	Моторний метод	Дослідницький метод
Бензин прямої перегонки	46,7-72,3	47,0-75,0
Фракція з початком кипін. (п.к.) 62°C	70,0-72,0	-
Фракція з п.к. = 85°C	58,0-63,0	-
Фракція з п.к. = 170°C	54,0	-
Фракція з п.к. = 200°C	42,0	-
Фракція 62-85°C	61,0	-
Фракція 62-105°C	56,0-60,0	-
Фракція 62-180°C	48,5-53,0	-
Фракція 85-140°C	54,0	-
Фракція 105-180°C	48,0	-
Бензина каталітичного риформінгу: м'який режим	70,0-79,0	74,2-87,0
жорсткий режим	80,7-85,4	90,6-95,0
Бензина каталітичного крекінгу	72,0-80,0	83,5-91,6
Бензина термічного крекінгу	59,0-68,8	67,0-76,1
Бензина коксування	47,7-63,0	53,0-73,0
Газова бензина	65,5-70,6	-
Рафінат	48,1-60,2	-
Бензол	100,0-108,0	108,0-113,0
Толуол	100,0-104,0	105,0-109,0
Вищі ароматичні вуглеводні	99,9	-
Алкілат	90,0-92,0	92,5-94,0
Ізобутан	97,0	-
Ізопентан	86,4-90,3	-
Ізогексани	69,2	-
n-Пентан	61,0	-

Продовження таблиці 1.6

Ксилоли	98,0-100,0	100,0-105,0
Бензина піролізу	78,0-86,0	93,5-99,0
Бензина гідрокрекінгу	71,0	75,0

5. У якості компонента автомобільних бензинів використовують бензини каталітичного крекінгу, який здійснюється одностадійно. У таких бензинах міститься до 20-30 % ненасичених вуглеводнів. Поряд з цим у процесі каталітичного крекінгу утворюються ароматичні вуглеводні, але їх вміст у бензині, що виробляється, вищий, ніж у бензинах термічних процесів (до 30 %). Залежно від режиму процесу, вуглеводневого та фракційного складу сировини октанове число бензинів каталітичного крекінгу коливається у достатньо широких межах (табл. 1.6).

Наявність ненасичених вуглеводнів у бензинах каталітичного крекінгу обумовлює їх підвищену здатність до окиснення, хоча за хімічною стабільністю вони перевищують бензини термічних процесів. Вміст сірки у бензинах каталітичного крекінгу, який одержується на уставах, де не передбачається гідроочистка сировини, достатньо високий – до 0,3 %. Саме тому використання таких бензинів у формуванні товарних паливних композицій обмежується значеннями 20-25 %. Якщо переробка сировини передбачає процес гідроочистки, то вміст сполук сірки у бензині незначний, тобто використовувати його у складі товарних бензинів можна без обмеження. Окрім того, у цих бензинах міститься менше ненасичених вуглеводнів, а достатньо високе октанове число дозволяє використовувати ці бензини у якості компонента неетильованої бензини АІ-93, замінюючи частково високооктановий компонент – алкілат.

Алкілат одержують сірчаноокислотним алкілуванням ізобутану сумішшю *n*-бутенів та ізобутену, які містяться у газах каталітичного крекінгу. За антидетонаційними та фізико-хімічними властивостями алкілат -один із найефективних компонентів неетильованих

автомобільних бензинів найвищої якості, залучення якого до їх складу фактично не обмежене.

У відносно невеликій кількості (до 6-8 %), і, як правило, під час одержання більш високооктанових, переважно неетильованих бензинів додають ароматичні вуглеводні, найчастіше толуол. Зазвичай ароматичні вуглеводні додають до складу бензинів на нафтопереробних підприємствах, які мають устами для їх одержання.

6. Рафінати, які залишаються після виділення з продуктів ароматизації бензолу, толуолу та ксилолів, містять головним чином нормальні та малорозгалужені парафінові вуглеводні. Вони мають низькі октанові числа, особливо ксилольний (табл. 1.7) та їх використовують для виготовлення етильованих бензинів, наприклад А-72.

7. Компонентний склад бензинів суттєво впливає на рівномірність розподілу детонаційної стійкості за їх фракційним складом. Для бензинів прямої перегонки та термічних процесів у міру зростання мольної маси їх фракційного складу детонаційна стійкість знижується. Для бензинів каталітичного риформінгу, особливо жорсткого режиму, більш висококиплячі фракції, які складаються на 94-98 % з ароматичних вуглеводнів, значно перевершують за детонаційною стійкістю більш низькокиплячі, особливо фракцію 62-100 °С, яка складає приблизно третину бензини.

Тетраетилсвинець (ТЕС) википає при 200 °С і тому потрапляє у ті ж циліндри, у які ступає і більш висококиплячі фракції бензини, що збагачені ароматичними вуглеводнями. При цьому створюється велика різниця у детонаційній стійкості робочої суміші, яка поступає у різні циліндри. Вимоги до детонаційної стійкості етильованого бензини АІ-93, який, як правило, одержується на базі бензини каталітичного риформінгу м'якого режиму, визначаються умовами роботи тих циліндрів двигуна, куди потрапляють більш низькокиплячі та низькооктанові фракції бензини, які збідненні ТЕС, що призводить до завищення вимог до антидетонаційних властивостей бензинів.

8. Для бензинів каталітичного крекінгу, і особливо алкілата, характерний більш рівномірний розподіл детонаційної стійкості за фракціями. Їх додавання до бензинів каталітичного риформінгу дозволяє одержувати товарні бензини з кращим розподілом детонаційної стійкості робочої суміші за окремими циліндрами та знизити вимоги до антидетонаційних властивостей, особливо тих бензинів, які не містять тетраетилсвінець. Бажаним компонентом бензинів каталітичного риформінгу м'якого та жорсткого режимів, що дозволяє одержати неетильований бензин AI-93 з рівномірним розподілом детонаційної стійкості робочої суміші за циліндрами, є *трет*-бутилметиловий ефір, який має високу детонаційну стійкість та температуру кипіння 55 °С.

Таблиця 1.7

Середній компонентний склад автомобільних бензинів різних марок*

Компонент	A-72	A-72*	A-76	A-76*	AI-93	AI-93*	AI-98
Бензин риформінгу: м'якого режиму	18,4	18,6	41,1	56,4	78,0	-	62,0
жорсткого режиму	-	-	-	-	-	82,5	-
Бензина прямої перегонки**	40,5	35,8	29,5	15,0	6,5	0,6	-
Бензина крекінгу: каталітичного..	8,3	20,7	7,7	13,2	10,5	3,2	13,0
термічного...	9,5	5,9	4,3	1,1	-	-	-
Бензина коксування	2,8	0,7	1,5	-	-	-	-
Алкілат	-	0,7	0,1	0,2	0,5	7,8	7,9
Газова бензина	4,7	3,1	3,9	4,5	1,7	-	-
Бензина гідроочистки	0,6	1,3	3,2	0,3	0,2	-	-
Вуглеводні до C ₄	0,3	1,9	0,2	1,5	0,1	0,4	-
<i>n</i> -Пентан	1,0	-				-	-
Ізопентан			1,4	0,9	1	3,6	9,6
Ізогексани	-	2,4			-	-	-
<i>n</i> -Гексан	0,5	-	0,3	0,1	-	-	-
Ароматичні вуглеводні	0,3	4,2	0,8	2,4	0,5	1,7	7,5
Піробензина	0,5	0,1	0,7	0,2	-	0,2	-

Продовження таблиці 1.7

Рафінат	12,5	5,2	5,3	4,2	1,0	-	-
*Бензини, які не відмічені зірочкою – етильовані, а з зірочкою – неетильовані. **У тому числі і прямогонні фракції різних меж википання.							

9. Рівномірність розподілу детонаційної стійкості бензинів фракціями відповідно до комплексу методів кваліфікаційної оцінки автомобільних бензинів контролюється за октановими числами двох фракцій, що википають до 100 °С і вище. Співвідношення цих октанових чисел, що знайдені за дослідницьким методом, *називають коефіцієнтом розподілу детонаційної стійкості*. Значення цього коефіцієнту має бути не нижче 0,8 для бензини А-76 та не нижче 0,75 – для бензини АІ-93. У табл. 1.7 наведено середній компонентний склад автомобільних бензинів різних марок.

1.3. Функціональні характеристики бензинів

1. Всі властивості бензинів для авт, які задовольняють вимогам як виробників, так і споживачів на рівні їх збалансованості, можна умовно розділити на три групи: а) ті, які забезпечують сталість функціональних параметрів; б) ті, які впливають на стабілізацію показників у перебігу реалізації так званого «життєвого циклу» бензинів; в) ті, які сприяють зменшенню викидів токсичних компонентів у навколишнє середовище.

Властивостями палива для двигунів (бензинових і дизельних) визначається спосіб сумішоутворення та спалаху. Здійснення корисної роботи двигуна забезпечується процесом розширення продуктів горіння палива. Сукупність декількох підготовчих стадій разом із спалюванням кожної порції палива і розширенням газів (роботою), які реалізуються у двигуні за чіткою послідовністю, називається робочим циклом, який неперервно повторюється.

2. Важливим чинником таких циклів є співвідношення палива і повітря у паливній суміші під час спалювання у двигуні. Це співвідношення прийнято оцінювати коефіцієнтом надлишку повітря (α), як відношення дійсної кількості повітря, що бере участь у

процесі спалювання, до кількості повітря теоретично необхідного для повного спалювання суміші. Для забезпечення стабільної роботи, високої економічності двигуна (високого ККД) і ефективності системи нейтралізації відпрацьованих газів склад паливно-повітряної суміші повинен бути оптимальним. Саме тому, вимоги до швидкості та повноти випаровування, до вмісту фракцій, що викіпають за заданих температурних меж (випаровуваність), стають все більш жорсткими. Крім того, для напрямленого покращення окремих характеристичних властивостей до складу базових вуглеводневих (мінеральних бензинових чи дизельних) палив додають оптимально підібрані сполуки, речовини чи, частіше, їх комплекси, які чинять позитивно направлену функціональну дію двох типів:

1) на рівні спеціальних кисневмісних компонентів (> 2 % об.) частіше всього біопоходження, з поновлювальної сировини, а тому і екологічно безпечних, зокрема: спиртів взагалі (метанола, бутанола, ізобутанола тощо) і біетанола зокрема, технічних олій (ріпакової, соєвої – гм, пальмової та їх оптимізованих композицій) та естерів ВЖК, похідних від олій на стадії їх спеціального модифікування, а також, частіше всього, їх оптимізованих композицій (спиртів, олій та естерів ВЖК);

2) на рівні паливних присадок (до 0,5 % об. див табл. 1.8), а частіше всього комплексу різнофункціональних присадок, які вводяться на стадії компаундування з метою формування композиційних палив.

3. Основною характеристикою бензинів є їх детонаційна стійкість (рис. 1.9).

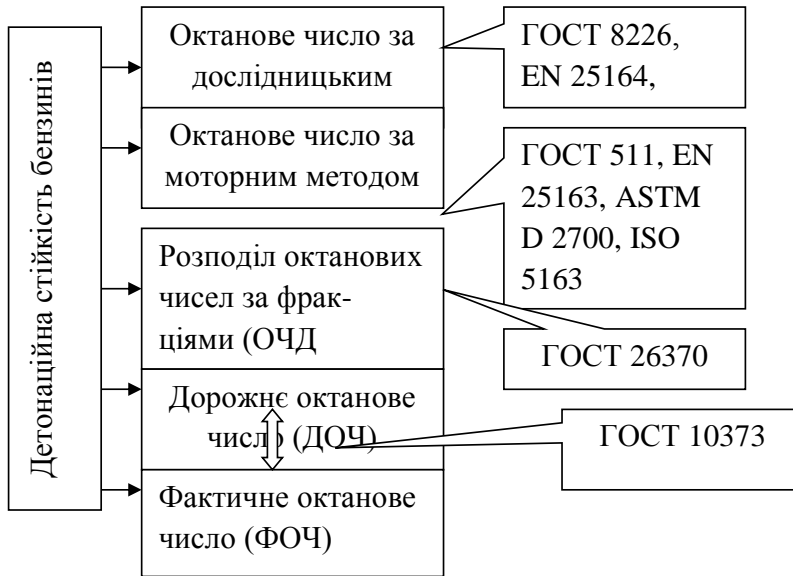


Рис. 1.9. Взаємозв'язок детонаційної стійкості з показниками якості бензинів.

4. Вимога до двигунів за детонаційною стійкістю бензини, яка використовується, визначається комплексом його конструктивних особливостей, серед яких найбільше значення має ступінь стискання ϵ та діаметр циліндру (d):

$$\text{ОЧ} = 125,4 - 413 / \epsilon + 0,183 d. \quad (1.1)$$

Мірою детонаційної стійкості бензинів є їх **октанове число (ОЧ)**. **Октанове число** чисельно дорівнює вмісту ізооктану (y %) в еталонній суміші з гептаном, яка за детонаційною стійкістю в умовах стандартного одноциліндрового двигуна еквівалентна досліджуваній бензині.

Такі індивідуальні вуглеводні, як ізооктан (2,2,4-три-метилпентан, C_8H_{18}) і n -гептан (C_7H_{16}) є еталонними паливами. Детонаційна стійкість ізооктану умовно прийнята за 100 од., а n -гептана за 0. Оцінка детонаційної стійкості бензинів проводиться за допомогою універсальної установки УІТ-85. Головним елементом УІТ-85 є стандартний одноциліндровий двигун із змінним ступенем стискання. Визначення зводиться до підбору суміші еталонних вуглеводнів, яка

за певного ступеня стискання стандартного двигуна згоряє з такою же інтенсивністю детонації, як і досліджувана бензина.

5. Існує два основних методи визначення октанового числа: дослідницький та моторний, відповідно прийнято розрізняти октанове число за моторним (ОЧМ) і дослідницьким ОЧД) методами.

Моторний метод – найбільш сучасний та більш точний за рахунок конструктивних змін приладу (обладнання) та умов дослідження: частота обертання двигуна збільшена до 900 об./хв., проводиться підігрів робочої суміші до 150 °С, оливи у картері – до 55-65 °С, а також удосконалена конструкція давача детонації.

Відповідність якості бензинів та вимог двигунів оцінюється порівнянням двох показників:

- 1) фактичних октанових чисел (ФОЧ);
- 2) дорожніх октанових чисел (ДОЧ).

Означення коефіцієнту розподілу детонаційної стійкості ($K_{РДС}$) зручно визначити за формулою:

$$K_{РДС} = \frac{ОЧД_{100}}{ОЧД_{\text{фракцій, що википають при } t > 100^{\circ}С}} \quad (1.2)$$

6. Бензина – складна суміш вуглеводнів з різною температурою кипіння. Кількість бензини, яка перегоняється, є функцією температури. Ця залежність характеризується показниками фракційного складу. За температурою початку кипіння ($t_{п.к.}$) прийнято судити про присутність найбільш низькокиплячих фракцій, а за температурою википання 10 % об. (t_{10}) – про приблизний їх вміст та пускові властивості, а також про здатність до утворення парових пробок у системі живлення двигуна.

Температура википання 50 % об. (t_{50}) палива характеризує його середню випаровуваність, яка впливає на прогрів та стійкість роботи двигуна.

Альтернативно ці показники можна оцінювати об'ємною часткою бензини, що перегоняється за 100 °С (V_{100}). За температурами

википання 90 % об. (t_{90}) та кінця кипіння ($t_{к.к.}$) судять про наявність тяжких фракцій палива, які важко випаровуються і які опосередковано характеризують його низькотемпературні властивості.

Гранична температура пуску карбюраторного двигуна (мінімальна температура повітря) описується наступною емпіричною залежністю:

$$t_b = 0,5 t_{10} + 0,33 \cdot t_{п.к} - 20,76. \quad (1.3)$$

Для зниження можливості виникнення парових пробок збільшують продуктивність паливного насосу та використовують бензини з підвищеною температурою 10 %-вого википання, що описується наступним емпіричним співвідношенням:

$$t_{10} > 0,5 t_b + 183. \quad (1.4)$$

Для оцінювання пускових властивостей бензинів, моторних мастил та системи електронного обладнання авто сформульоване означення мінімальних пускових чисел обертів колінчатого валу, яке описується залежністю:

$$n_{\min} = A + (1/3,8 P_s) - (B/T), \quad (1.5)$$

де A , B – коефіцієнти, які залежать від конструктивних особливостей двигуна та карбюратора.

Більшість сучасних моделей авт мають добру характеристику за холодним запуском і значущість цього показника специфікації, як чинника, що обмежує запуск, дещо знизилася за умов достатньої випаровуваності для прогріву та забезпечення надійності стійкої роботи двигуна під час руху авто (рис. 1.10).

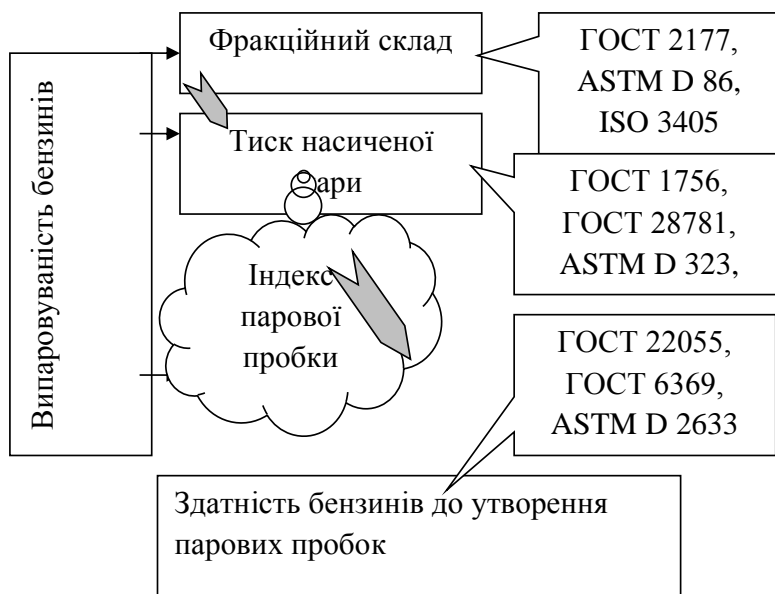


Рис. 1.10. Взаємозв'язок випаровуваності та показників якості бензинів.

7. У специфікаціях на бензини для авт передбачено контроль тиску пари, що знаходиться у рівновазі з паливом за заданої температури, яка означена, як тиск насиченої пари (ТНП). Для товарних моторних палив, які є сумішшю великої кількості різних вуглеводнів, ТНП залежить від їх складу та тиску пари всіх відповідних вуглеводнів, а також від співвідношення об'ємів парової (V_n) та рідкої (V_p) фаз (V_n / V_p). Під час випаровування складних вуглеводневих рідин спочатку випаровуються більш леткі речовини з максимальним тиском пари, тому в насиченій парі міститься більше низькокиплячих компонентів, ніж у рідині (перший закон Коновалова). Відповідно рідка фаза збагачується більш висококиплячими компонентами.

Показник ТНП використовують для визначення здатності бензини до утворення парових пробок у системі паливоживлення. Здатність бензинів до утворення парових пробок оцінюють за даними фракційної розгонки індексом випаровуваності (ІВ):

$$ІВ = 2,7 t_{10} + 5,4 t_{50} + 1,8 t_{90} + 176. \quad (1.5)$$

8. Важливими властивостями бензинів є їх корозійна активність та сумісність з конструкційними матеріалами. Корозія металевих поверхонь резервуарів, цистерн, паливних баків, трубопровідних магістралей, вузлів та агрегатів паливоподаючої апаратури відбувається за наявності у паливі корозійно-агресивних сполук, таких як водорозчинні (мінеральні) кислоти і луги, а також вода (рис. 1.11).

Світові виробники авто розробили рекомендації з якості автомобільного палива, відомі як Всесвітня паливна хартія, яка була опублікована у грудні 1998 р. для неетильованої бензини, якою встановлено три категорії якості для ринків з різними екологічними вимогами (табл. 1.8).

9. З табл. 1.8-1.11 видно, що за рівнем вимог до бензинів для авт Україна поступається розвиненим країнам. Головна різниця у показниках бензинів пояснюється тим, що закордонні продукти відповідають не тільки вимогам споживача за якістю, але і законам з охорони навколишнього середовища за рахунок зниження забруднень шкідливими викидами авт. Відмова від використання ТЕС привела до зміни вуглеводневого складу бензинів за рахунок збільшення в них ароматичних та олефінових вуглеводнів.

Тому, у закордонних специфікаціях вміст їх, як найбільш фотохімічноактивних компонентів бензини, обмежують до 10-20 %.

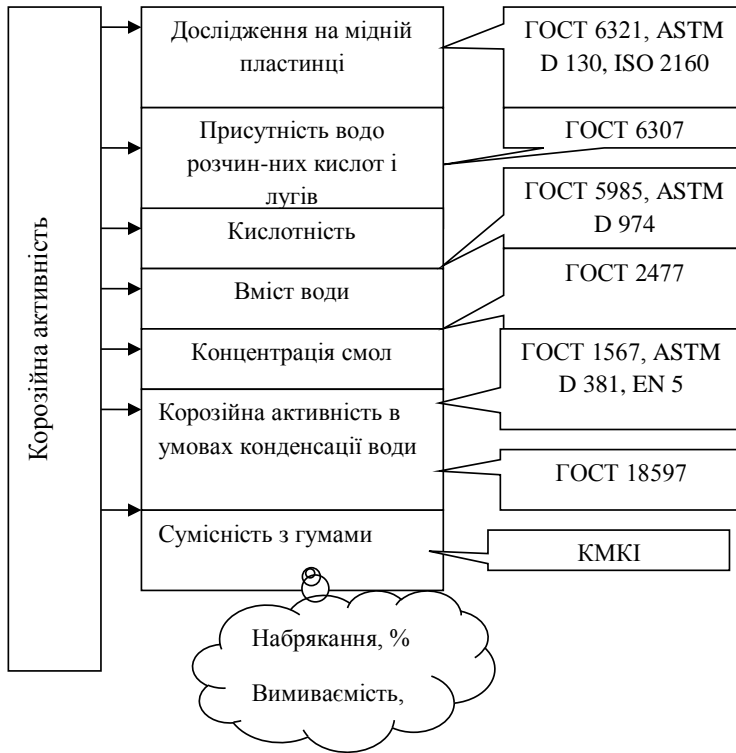


Рис. 1.11. Взаємозв'язок між корозійною активністю і сумісністю конструкційних матеріалів з параметрами якості бензинів.

На даний час більше половини об'єму бензини для авт, що продається, не містить ТЕС, а у США, Японії та більшості країн Західної Європи продаж таких бензинів заборонений. Заборона на використання ТЕС, який підвищує октанове число бензинів на 3-5 пунктів, обумовив інноваційний шлях розвитку нафтопереробної промисловості країн Заходу.

Одним з таких напрямків є використання кисневих сполук (КМС) у якості високооктанового компоненту екологічно чистих бензинів. Кисневі сполуки забезпечують більш повне згорання палива, сприяють зниженню викидів бензолу до 30 %, підвищують ОЧ бензинів. Серед КМС у наш час перше місце належить метил-трет-бутиловому етеру (МТБЕ), виробництво якого збільшується

швидкими темпами; також використовують метил-трет-аміловий (ТAME) та діізопропіловий етери.

Таблиця 1.8

Порівняльна характеристика фізико-хімічних показників бензинів для авт

Показник	Категорія якості			Дані за ДСТУ 4063 для марок А-76, А-80, А-92, А-92, А-98
	I	II	III	
Октанове число, не менше: дослідницький метод	91,0	91,0	91,0	80,0; 92,0; 95,0;98,0
	95,0	95,0	95,0	
моторний метод	98,0	98,0	98,0	
	82,0	82,5	82,5	
	85,0	85,0	85,0	76,0; 76,0; 82,5; 85,0; 88,0
	88,0	88,0	88,0	
Індукційний період окиснення, хв., не менше	360	480	480	360;360;360; 360; 360
Масова частка сульфуру, %, не менше	0,10	0,02	0,003	0,05; 0,05; 0,05; 0,05; 0,05
Концентрація свинцю, г/дм ³	0,013	Відсут.	Відсут.	0,013; 0,013; 0,013; 0,013; 0,013
Концентрація фосфору, г/дм ³	-	Відсут.	Відсут.	Не регламентується
Концентрація мангану, г/дм ³	-	Відсут.	Відсут.	Не регламентується
Концентрація кисню, %, не більше	2,7	2,7	2,7	2,7; 2,7; 2,7; 2,7; 2,7;
Об'ємна частка олефінових вуглеводнів, %, не більше	-	20,0	10,0	Не регламентується
Об'ємна частка ароматичних вуглеводнів, %, не більше	50,0	40,0	35,0	42; 42; 45; 45; 48
Об'ємна частка бензолу, %, не більше	5,0	2,5	1,0	5,0; 5,0; 5,0; 5,0; 5,0;
Концентрація фактичних смол, мг/100 см ³ бензини, не більше	5	5	5	5,0; 5,0; 5,0; 5,0; 5,0;
Густина за 15 °С, кг/м ³	715-780	715-770	715-770	700-760; 700-760; 725-780; 725-780; 725-780

У якості компонентів для виробництва сучасних вітчизняних екологічночистих моторних сумішей бензинів використовують високооктанові кисневі добавки (ВКД) – технічний спирт та ЕТБЕ, які одержані з поновлювальної сільськогосподарської сировини. Нафтопереробні заводи України зацікавлені у використанні ВКД з поновлювальної сировини, а НДІ галузі розробили технічну документацію, за якою випускаються сумішеві бензини А-80ек, А-92ек та А-95ек.

Енергетичні, економічні та екологічні показники автомобільних двигунів під час роботи на сумішевих бензинах із використанням паливного етанолу, як добавки за ТУУ1 8.475-98 близькі до відповідних показників під час роботи на товарних бензинах, а на окремих режимах покращують їх.

Перспективним є також збільшення октанового числа неетильованих бензинів добавками метанолу та сивушного масла (відходи спиртової промисловости). Останнє містить приблизно дві третини ізоамілового спирту, а інше складає ізобутиловий (15-25 %), пропіловий (3-8 %), етиловий (4-6 %) спирти та вода (5 %). У такій суміші сивушне масло є стабілізатором проти розшарування і підвищує ОЧ бензинів.

10. Помітних масштабів, в останні часи, досягло використання «біодизеля» – дизельного палива на основі метилових етерів ріпакової олії. У порівнянні з нафтовими дизельними паливами біодизельні палива мають низку переваг не тільки екологічного характеру. Вони характеризуються високим цетановим числом – у середньому 54-58 од. і високою температурою спалаху – вище 100 °С (що підвищує їх пожежонебезпеку), а також мають кращі мастильні властивості.

Таблиця 1.9.

Вплив ріпакової олії на фізико-хімічні показники дизельного палива

Показник	Вихідне паливо (ГОСТ 305)	Вміст ріпакової олії, %			
		Зразок 1			Зразок 2
		1	3	4	5
Фракційний склад, °С:					
- початок кипіння	184	185	187	195	188
- 10 %	214	213	213	212	215
- 50 %	265	266	267	268	269
- 90%	330	332	337	343	342
- 96 %	350	353	350	355	347
- кінець кипіння/ вихід, %	351	353	351	356	348
	98	99	99	99	99
Коефіцієнт фільтруємості	1,0	1,09	1,18	1,26	1,9
Температура скаламутнення, °С	- 7	- 8	- 8	- 7	- 7
Гранична температура фільтруємості, °С	- 9	- 8	- 9	- 8	- 8
Температура застигання, °С	- 15	- 17	- 15	- 16	- 13
В'язкість кінематична за 20 °С, мм ² /с	4,25	4,41	4,63	4,98	4,96
Густина за 20 °С, кг/м ³	827	828	829	832	833
Кислотність, мг КОН/100 см ³ палива	0,06	3,5	9,94	19,32	1,01

До інноваційних напрямків відноситься також підвищення ефективності (глибини) переробки нафти та більш широке впровадження облагороджувальних процесів. У цьому зв'язку особливої уваги заслуговує впровадження процесу ізомеризації, що дозволяє перетворювати світлі прямогонні легкі дистиляти, з дослідницьким октановим числом від 60 до 80 у базовий компонент з підвищеним ОЧД від 82 до 88 – ізомеризат, який має високу леткість та забезпечує підвищене ОЧД світлим фракціям моторного палива.

Таблиця 1.10

Вплив естерів ріпакової олії на фізико-хімічні показники дизельного палива

Показник	Норма за ГОСТ 305	Норма за ДСТУ 3868	Гідроочи- шене дизельне паливо	Вміст естерів ріпакової олії, %	
				20	30
Фракційний склад, °С:					
- початок кипіння	-	-	175	175	180
- 10 %	-	-	198	200	210
- 50 %	-	-	251	275	290
- 90%	не >280	не >280	320	335	337
- 96 %	-	-	345	350	350
- кінець кипіння	не >360	не >370	346	350	350
вихід, %	-	-	98	98	98
Коефіцієнт фільтруємости	не > 3	не > 3	1,34	2,03	2,31
Температура скаламутнення, °С	> - 5	-	- 9	- 9	- 9
Гранична температура фільтруємости, °С	-	-15 – - 5	- 10	- 24	- 25
Температура застигання, °С	не >- 10	- 25	- 20	- 32	- 32
В'язкість кінема- тична за 20 °С, мм ² /с	3,0-6,0	1,8-6,0	3,55	4,1	4,28
Густина за 20 °С, кг/м ³	не >860	не >860	821	832	836
Кислотність, мг КОН/100 см ³ палива	не > 5	не > 5	Відсут.	3,04	4,55

Таблиця 1.11

Порівняльна характеристика фізико-хімічних властивостей технічних олій та мінеральних олив

Показник	Рослинні олії						Мінеральні оливи	
	Соняникова (сонол)	Ріпакова (рінол)	Оливкова (олинол)	Соєва-гм (сонол-гм)	Пальмова (палол)	Рицинова (рицол)	М-8	МС-20
Густина за 20 °С, кг/м ³	927,5	906,1	914,3	923,7	917,6	1068,7	877,8	897,0
В'язкість за 100 °С, мм ² /с	7,93	8,09	8,43	7,67	8,62	19,88	7,53	20,5
Індекс в'язкості	167,0	155,4	155,4	166,0	151,0	90,7	89,0	92,0
Кислотне число, мг КОН/100 см ³	2,14	46,60	5,90	0,03	0,17	1,18	0,015	0,03
Коксуємість, % мас.	0,505	0,465	0,195	0,438	0,120	0,193	0,150	0,270
Температура, °С								
- спалаху	320	224	285	318	315	296	203	270
- застигання	- 16	- 3	-12	- 12	- 30	- 27	- 15	- 18
Показник заломлення світла, n_D^{20}	1,4754	1,4718	1,471	1,4732	1,4786	1,4796	1,480	1,5070
Колір, од. ЦНТ	2,0	4,0	1,5	1,0	1,5	1,5	3,0	7,0

1.4. Асортимент, склад та якість авіаційних бензинів

1. Традиційне виробництво авіаційної бензини обмежене двома марками: Б-95/130, Б-91/115 (ГОСТ 1012-72), причому чисельник означає октанове число бензини за моторним методом, а знаменник – сортність за збагаченою сумішшю. Характеристики авіаційних бензинів наведені у табл. 1.12.

Таблиця 1.12

Характеристики авіаційних бензинів (ГОСТ 1012-72)

Показник	Б-95/130	Б-91/115
Вміст тетраетилсвинцю, г/кг бензини, не більше	3,1	2,5
Детонаційна стійкість: -октанове число (моторний метод), не менше - сортність, не менше	95 130	91 115
Тепло згоряння (нижня межа), кДж/кг, не менше	42947	42947
Фракційний склад, °С: п.к., не нижче 10 % (об.), не вище 50 % (об.), не вище 90 % (об.), не вище 97,5 % (об.), не вище	40 82 105 145 180	40 82 105 145 180
Залишок, %, не більше	1,5	1,5
Тиск насиченої пари бензини, кПа (мм.рт.ст.): не менше не більше	33,325(250) 45,422(340)	29,326(220) 47,988(360)
Кислотність, мг КОН/100 см ³ бензини, не більше	0,3/1,0	0,3/1,0
Температура початку кристалізації, °С, не вище	-60	-60
Йодне число, г J ₂ /100 г бензини, не більше	6,0/10,0	2,0
Вміст, %, не більше: - ароматичних вуглеводнів - сульфуру - водорозчинних кислот та лугів - механічних домішок та води	35/ 0,03/0,05 Відсутність Відсутність	35/ 0,03/0,05 Відсутність Відсутність
Випробовування на мідній пластинці	Витримує	
Вміст фактичних смол, мг/100 см ³ , не більше:	4	3
Прозорість	Прозорий	
Колір	Жовтий	Зелений
Вміст <i>n</i> -оксидифеніламіну, %	0,002-0,005	0,002-0,005
Період стабільності, год., не менше	12/8	12/8
Густина за 20°С	Не нормується. Визначення обов'язкове.	
Дробові позначення означають: чисельник – для марки першого сорту; знаменник – другого сорту		

2. Авіаційні бензини випускають етильованими із вмістом тетраетилсвинцю (ТЕС) не більше 3,1 г/кг та 2,5 г/кг для бензинів Б-

95/130 та Б-91/115 відповідно. Для безпеки в обігу, а також для маркування в етильовані бензини додають відповідні жиророзчинні барвники.

3. Авіаційні бензини – це суміш компонентів, які одержують різними технологічними процесами. На відміну від автомобільних бензинів до складу авіаційних бензинів входять продукти обмеженого числа процесів, при цьому навіть самий низькооктановий компонент має відносно високу детонаційну стійкість – октанове число за моторним методом без ТЕС у межах 70-74 одиниць.

Для одержання авіаційної бензини в якості базової використовують бензину каталітичного риформінгу. Використання в авіаційній техніці бензини Б-91/115, яку одержують на базі бензини каталітичного риформінгу, дозволило відмінити промивання всмоктувальної системи двигуна від смолистих відкладень.

У якості високооктанових компонентів авіаційних бензинів використовують: алкілат (алкілбензина), вміст якої у бензині Б-95/130 досягає 70 %; у невеликому об'ємі технічний ізооктан та ароматичні вуглеводні, переважно толуол, а також піробензол та алкілбензол. Алкілат одержують алкілуванням ізобутану бутенами або їх композитом з пропіленом, а технічний ізооктан – каталітичною полімеризацією бутенів з наступним гідруванням одержаного технічного діізобутена. Для одержання толуолу використовують процеси ароматизації гептанової фракції прямогонної бензини та піроліз бензино-гасових прямогонних фракцій з наступним виділенням толуолу ректифікацією з одержаних продуктів. Алкілбензол одержують каталітичним алкілуванням бензолу олефінами газів крекінгу. У табл. 1.13 наведені характеристики компонентів авіаційних бензинів.

4. Якщо фракційний склад та інші фізико-хімічні властивості алкілату та технічного ізооктану дозволяють залучати їх до базових бензинів з метою одержання авіаційних бензинів у дуже широких межах, то об'єм ароматичних вуглеводнів, що додаються до базових бензинів суворо обмежений.

Таблиця 1.13

Характеристики компонентів авіаційних бензинів

Показник	Алкілат (ТУ38 101372-84)	Толуол (ГОСТ 14710-78)	Алкілбензол (ГОСТ 7166-54)	Піробензол (ОСТ 38 01105-75)	Ізооктан технічний (ГОСТ 4095-75)
Зовнішній вигляд	Прозора безбарвна рідина	Прозора рідина без домішок	Прозора та безбарвна рідина		
Детонаційна стійкість, октанове число, не менше:					
- моторний метод	91,5	-	99,0	-	90,0
- дослідницький метод	93	-	-	-	-
Фракційний склад, °С:					
- п.к., не нижче	40	110	105	80	40
- 10 %(об.), не вище	75	-	120	95	80
- 50 %(об.), не вище	105	-	-	110	115
- 90 %(об.), не вище	130	-*	97,5	155	140
- к.к %(об.), не вище	180	111	180	175	180
Залишок і втрати, %, не більше	2,5	-	2,0	-	2,5
Залишок, %, не більше	1,5	-	1,0	1,0	1,5
Тиск насиченої пари бензини, кПа, не більше:	46,655	-	-	-	46,663
Кислотність, мг КОН/100см ³ , не більше	0,3	-	1,0	-	0,3
Йодне число, г I ₂ /100 г, не більше	0,4	-	10,0	-	1,0
Вміст фактичних смола, мг/100 см ³ , не більше:	2	-	2	-	2

Продовження табл. 1.13

Вміст, %, не більше: - сульфуру - водорозчинних кислот та лугів - механічних домішок та води - ароматичних вуглеводнів не менше	0,02 Відсутний Відсутний Відсутний	- - - -	0,02 Відсутний Відсутний -	0,02 Відсутн. Відсутн. 90	0,02 Відсутн. Відсутн. -
Випробовування на мідній пластинці	Витримує				
Густина, кг/м ³	-	864-867	-	-	-
pH водної витяжки	-	Нейтральна	-	-	-
Випаровування	Випаровується без залишку				
Температура застигання, °С, не вище	-	-	-60	-18	-

Лімітуючими чинники є межі їх википання, перш за все толуолу та алкілбензолу, а також вміст ароматичних вуглеводнів у авіаційних бензинах вищої категорії якості, що обумовлено їх підвищеною здатністю до нагароутворення. До бензинів, які одержують на базі бензинів прямої перегонки, дозволяється додавати не більше 20 % толуолу та 10 % піробензолу, а до бензинів на основі каталітичного крекінгу – не більше 6 % ароматичних вуглеводнів (толуолу, алкілбензолу або піробензолу).

Авіаційний бензин Б-91/115 переважно одержують на базі бензину каталітичного риформінгу з додаванням 30-40 % алкілатів (або технічного ізооктану) та 8-15 % толуолу. В бензині Б-91/115, що одержують на основі прямогонної бензини нафтової основи, та яка має більш високі октанові числа та сортність, ніж у бензині риформінгу, вміст алкілату коливається у межах 12-21 %. Для приготування авіаційної бензини Б-91/115 на основі бензини каталітичного крекінгу до базової бензини додають 15-20 % алкілату,

10-30 % легкого бензину прямої перегонки та не більше 6 % ароматичних вуглеводнів, переважно толуолу.

Авіаційна бензина Б-95/130 у порівнянні з бензиною Б-91/115 має більш високе значення сортності і, враховуючи обмеження за вмістом ароматичних вуглеводнів, під час компаундування до неї додають алкілат у кількості 30-70 %. Передбачається перейти на єдиний сорт авіаційної бензину типу Б-92 із зниженим (до 2 г/кг) вмістом ТЕС та без нормування сортності.

1.5. Дизельні палива

1.5.1. Загальна інформація про дизельні палива

1. Дизельне паливо призначається для швидкохідних дизельних та газотурбінних двигунів. Умови сумішоутворення та спалахування палива у дизелях відрізняються від умов у карбюраторних двигунах. Перевагою перших є можливість досягнення високого ступеня стискання (до 18 у швидкохідних дизелях), внаслідок чого питомі витрати палива в них на 25-30 % нижчі, ніж у карбюраторних двигунах. Дизелі відрізняються більшою складністю у виготовленні, більшими габаритами, меншою потужністю, але вони економічні та надійні у роботі, тому успішно конкурують з карбюраторними двигунами. Дизельні двигуни встановлені на тракторах, тепловозах, морських та річкових судах, великих вантажних машинах, автобусах, пересувних електростанціях тощо.

Основні вимоги, що висуваються споживачами до дизельного палива наступні:

1) необхідні значення цетанового числа, яке визначає потужність та економічні показники роботи двигуна;

2) заданий фракційний склад, який визначає повноту згорання, димність та токсичність відпрацьованих газів двигуна;

3) певні значення в'язкості та густини, які забезпечують нормальну подачу палива, розпилення у камері згорання та працездатність системи фільтрування;

4) забезпечення низькотемпературних властивостей, які визначають функціонування системи живлення за від'ємних температур оточуючого середовища;

5) забезпечення належного ступеня чистоти, яка характеризує надійність та тривалість роботи системи фільтрування паливної апаратури та циліндро-поршневої групи двигуна;

6) лімітованість температури спалаху, яка визначає умови безпеки використання палива в дизелях;

7) лімітованість вмісту сірковмісних сполук, ненасичених вуглеводнів та металів, які характеризують нагароутворення, корозію та інтенсивність зношування.

1.5.2. Властивості дизельних палив

Цетанове число (ЦЧ) – головний показник запалюваності дизельного палива. Цетанове число палива дорівнює вмісту (% об.) цетана у суміші з α -метилнафталіном, яка еквівалентна за займанням паливу, що досліджується під час випробувань у стандартних умовах. Цетанове число визначає умови запуску двигуна, жорсткість робочого процесу (швидкість наростання тиску), витрати та димність відпрацьованих газів. Чим вище цетанове число палива, тим нижче швидкість наростання тиску (рис. 1.12) і тим менш жорстко працює двигун. Але з підвищенням цетанового числа зверх оптимального, погіршується економічність двигуна та зростає димність відпрацьованих газів. Цетанове число палив залежить від їх вуглеводневого складу. Найбільш високими цетановими числами характеризуються нормальні парафінові вуглеводні, з підвищенням їх молекулярної маси цетанове число підвищується, а із зростанням розгалуження – знижується. Самі низькі цетанові числа у ароматичних вуглеводнів, які не мають бокових ланцюгів; ароматичні вуглеводні з боковими ланцюгами мають більш високі цетанові числа і тим більші, чим довшим є боковий алкільний ланцюг. Ненасичені вуглеводні характеризуються більш низькими цетановими числами, ніж відповідні їм за будовою парафінові вуглеводні. Нафтеніві

вуглеводні виявляють невисокі цетанові числа, але вищі ніж ароматичні вуглеводні.

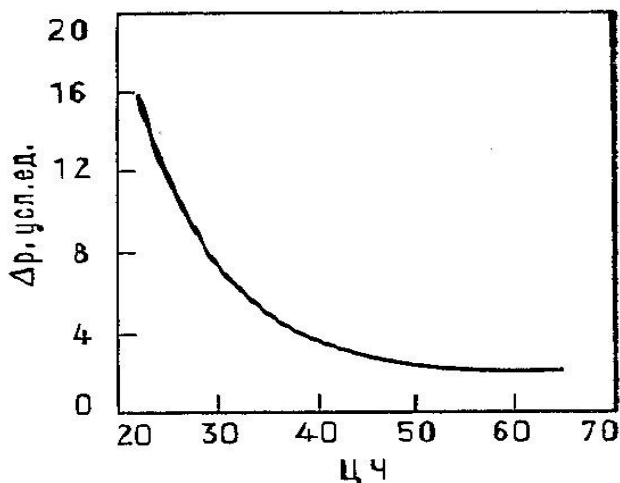


Рис. 1.12. Залежність швидкості наростання тиску (Δp , умовні (ум.) одиниці (од.) у циліндрі двигуна від цетанового числа (ЦЧ) дизельного палива.

Чим вища температура кипіння палива, тим вище цетанове число, і ця залежність носить майже лінійний характер; лише для окремих фракцій цетанове число може знижуватися, що пояснюється їх вуглеводневим складом.

Цетанові числа дизельних палив різних марок наведено у табл. 1.14.

Таблиця 1.14

Значення цетанових чисел дизельного палива різних марок

Марка дизельного палива	Л	З(-35 °С)	З(-45 °С)	А
Цетанове число	47-51	45-49	40-42	38-40

Оптимальні значення цетанового числа дизельних палив знаходяться в межах 40 – 50. Використання палив з цетановим числом менше 40 призводить до жорсткої роботи двигуна, а більше 50 – до збільшення питомої витрати палива за рахунок зменшення

повноти згоряння. Влітку можна використовувати паливо з цетановим числом – 40, а взимку для забезпечення холодного пуску двигуна необхідне паливо з цетановим числом 45 або більше. У той же час паливо з температурою застигання нижче – 45 °С характеризуються цетановим числом біля 40.

Додатками, які підвищують цетанове число дизельних палив є ізопропіл- або циклогексил-нітрати. Вони допущені до застосування, але використовуються в обмежених кількостях для підвищення цетанового числа з 38 до 40, тому що при цьому зменшується температура спалаху та підвищується коксуємість палива.

Цетанове число визначають за ГОСТ 3122-67, порівнюючи спалахування досліджуваного палива з еталонним (суміш цетана з α -метилнафталіном у різних співвідношеннях). Існує безліч розрахункових формул для визначення цетанового числа (ЦЧ) палив, наприклад за їх густиною d_4^{20} та кінематичною в'язкістю ν_{20} :

$$ЦЧ = (\nu_{20} + 17,8) \cdot 1,5879 / d_4^{20}; \quad (1.6)$$

або за вуглеводневим складом:

$$ЦЧ = 0,85C_n + 0,1C_n - 0,2C_a, \quad (1.7)$$

де C_n, C_n, C_a – вміст парафінових, нафтоєнових та ароматичних вуглеводнів відповідно.

За цими рівняннями можна лише приблизно розрахувати цетанове число. Вони не застосовуються для палив з присадками, які підвищують цетанове число, а також для палив, до складу яких входять бензинові фракції.

За кордоном для характеристики займання палива поряд з цетановим числом використовують дизельний індекс (ДІ). Цей показник нормується і у вітчизняній технічній документації на дизельне паливо, яке йде на експорт, за ТУ 38 001162-85. Дизельний індекс розраховують за формулою:

$$ДІ = t_{ан} \cdot \rho / 100 \quad (1.8)$$

де $t_{ан}$ – анілінова точка (визначають за ГОСТ 12829-79 у °С та перераховують в °F: $°F = 9,5 °C + 32$); ρ – густина, градуси АПІ.

Між дизельним індексом та цетановим числом палива існує певна залежність, яка наводиться в табл. 1.15.

Таблиця 1.15

Взаємозв'язок дизельного індексу та цетанового числа

Дизельний індекс	20	30	40	50	62	70	80
Цетанове число	30	35	40	45	55	60	80

У табл. 1.16 наведені значення цетанового числа та дизельного індексу різних зразків дизельних палив, що виробляються промисловістю.

Таблиця 1.16

Середні значення цетанового числа та дизельного індексу товарних дизельних палив (літнього, зимового та експортного)

Номер зразка	Цетанове число		Дизельний індекс, експортне	Номер зразка літнє	Цетанове число		Дизельний індекс, експортне
	літнє	зимове			літнє	зимове	
1	48	45	59,0	7	46,5	43	56,4
2	48	46	59,5	8	54	54	61,3
3	47,2	-	54,6	9	50	-	55,4
4	46	47	56,3	10	49	-	54,8
5	52	-	57,0	11	47	45	56,1
6	51	-	54,8				

3. Фракційний склад. Характер процесу згоряння палива у двигуні визначається двома його головними показниками: фракційним складом та цетановим числом. На згоряння палива більш легкого фракційного складу витрачається менше повітря, при цьому, за рахунок зменшення часу, необхідного для утворення паливоповітряної суміші, більш повно проходять процеси сумішоутворення (рис. 1.13).

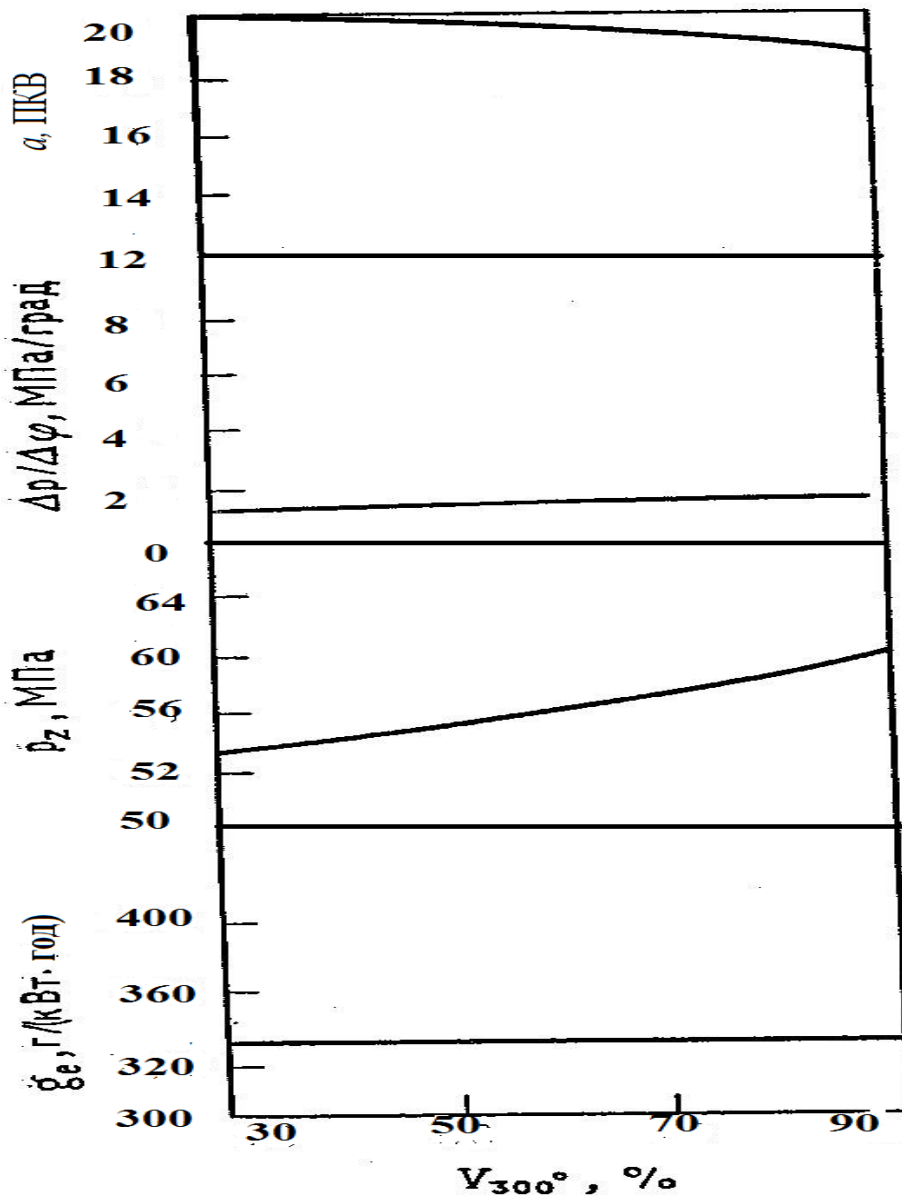


Рис. 1.13. Залежність показників, які характеризують процес згоряння, від фракційного складу: g_e – питомі витрати; P_z – максимальний тиск згоряння; $\Delta p/\Delta \varphi$ – жорсткість роботи; α – період затримки самоспалахування двотактового двигуна з нерозділеною камерою згоряння, оцінюваний градусом повороту колінчатого вала (ПКВ); V_{300} – об’єм, що википає до 300°C .

Полегшення фракційного складу палива, наприклад при додаванні до нього бензинових фракцій, може привести до підвищення жорсткості роботи двигуна, яка визначається швидкістю зростання тиску на 1 повертання колінчатого валу ($^{\circ}$ ПКВ) (рис. 1.14). Це пояснюється тим, що до моменту самоспалахування робочої суміші у циліндрі двигуна накопичується велика кількість пари палива, і згоряння супроводжується надмірним підвищенням тиску та стукотом у двигуні.

Вплив фракційного складу палива для різних типів двигунів неоднаковий. Двигуни з передкамерним та вихрокамерним сумішоутворенням, внаслідок наявності розігрітих до високої температури стінок передкамери та більш сприятливих умов згоряння, менш чутливі до фракційного складу палива, ніж двигуни з безпосереднім вприскуванням.

Тривалість прокручування двигуна під час запуску його на паливі із середньою температурою кипіння $200-225^{\circ}\text{C}$ у дев'ять разів менша, ніж на паливі із середньою температурою кипіння 285°C (рис. 1.15).

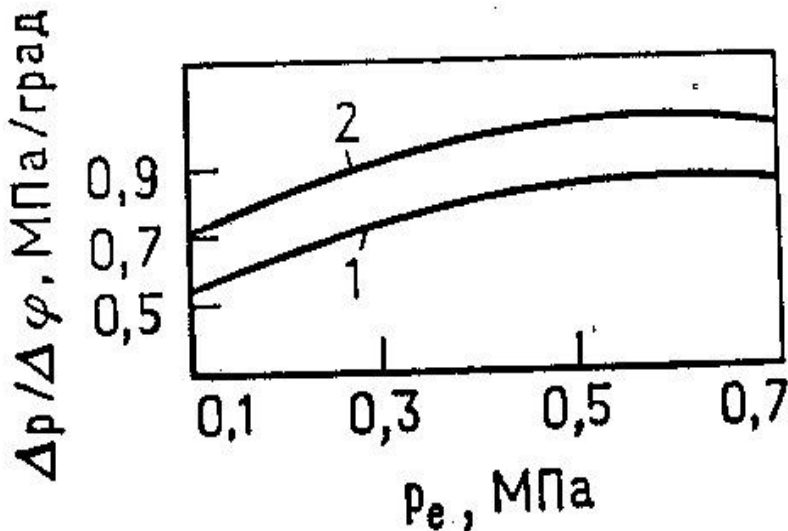


Рис. 1.14. Залежність жорсткості роботи двигуна Д-240 ($n=2100 \text{ хв}^{-1}$) від навантаження під час роботи на дизельному паливі: 1 – стандартному; 2 – із вмістом 37 % бензинових фракцій $60-160^{\circ}\text{C}$.

4. *В'язкість та густина палива* визначають процеси випаровування та сумішоутворення у двигуні дизеля. Більш низька густина та в'язкість забезпечують краще розпилення палива. З підвищенням цих показників збільшується діаметер крапель (рис. 1.16) та зменшується повнота їх згорання і, як наслідок, збільшуються питомі витрати палива, зростає димність відпрацьованих газів.

В'язкість палива впливає на наповнення смоку і на втрати палива крізь зазори плунжерних пар. Із зростанням в'язкості палива зростає опір паливної системи, зменшується наповнення смоку, що може призвести до перебоїв у його роботі. При зменшенні в'язкості дизельного палива кількість його, що просочується між плунжером та втулкою, зростає у порівнянні з роботою на більш в'язкому паливі, і як наслідок, знижується продуктивність смоку (рис. 1.17). Від в'язкості залежить знос плунжерних пар.

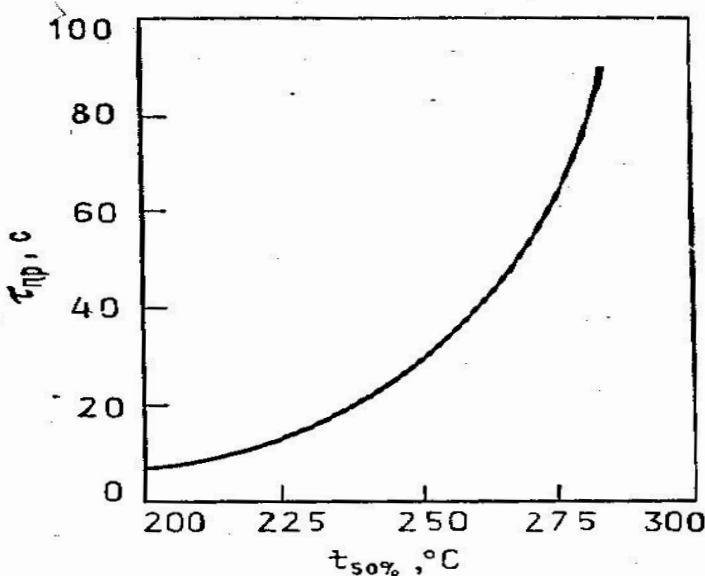


Рис. 1.15. Залежність часу прокручування двигуна ($\tau_{пр}$, с) при запуску від температури википання 50% (об.) палива ($t_{50\%}$, °C).

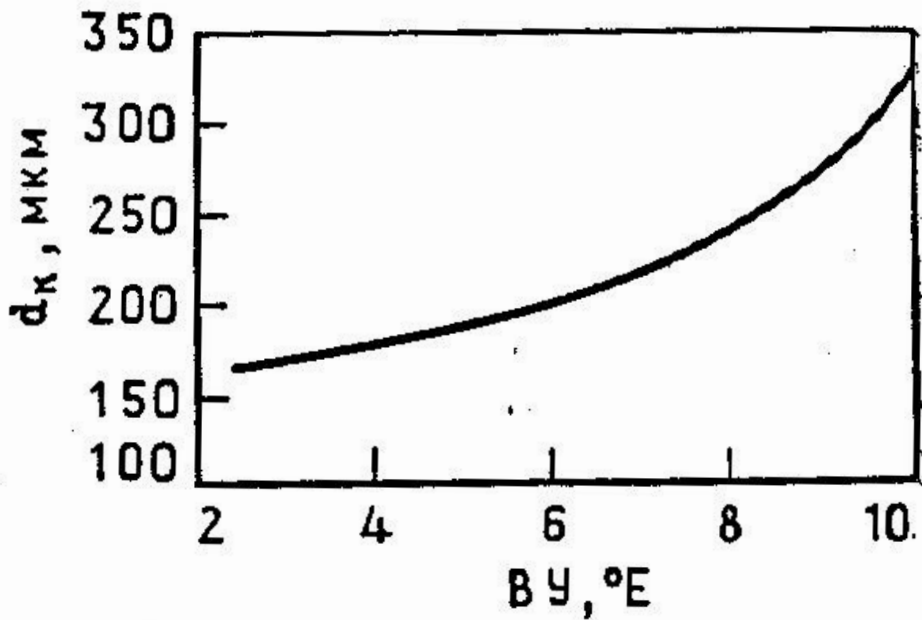


Рис. 1.16. Залежність середнього діаметру крапель (d_k , мкм, тонкість розпилювання палива) від його умовної в'язкості (ВУ, °Енглера).

Нижня межа в'язкості палива, за якою забезпечується висока змащуюча здатність дизельного палива, залежить від конструктивних особливостей паливної апаратури та умов її експлуатації. В'язкість палива у межах 1,8-7,0 мм²/с практично не впливає на знос плунжерів паливної апаратури сучасних швидкохідних дизелів.

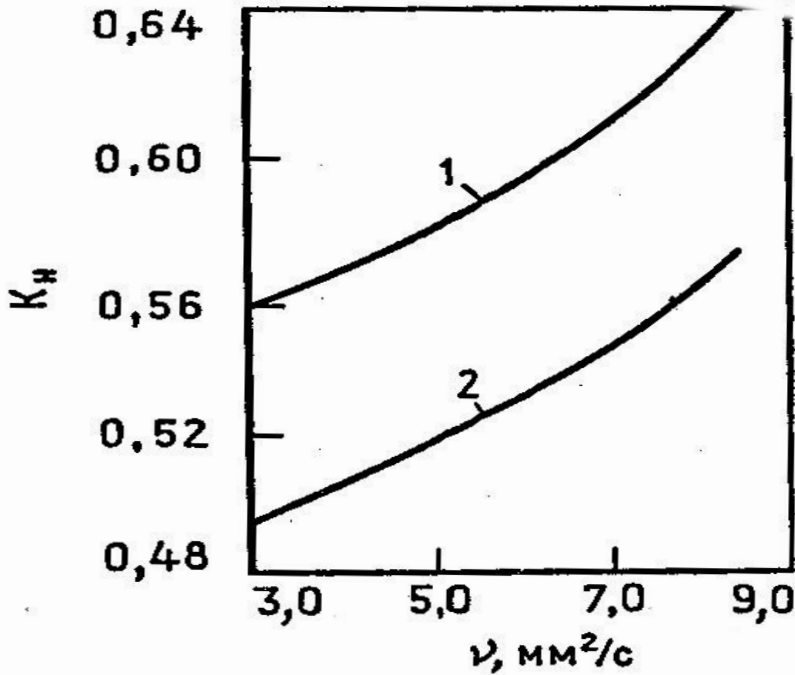


Рис. 1.17. Залежність коефіцієнту подачі смоку (K_H) від кінематичної в'язкості палива (ν , мм²/с): 1 – $n = 1000$ об./хв; 2 – $n = 400$ об./хв.

В'язкість палива залежить від його вуглеводневого складу. Стандартом на дизельне пальне в'язкість нормується в достатньо широких межах, що обумовлено різницею вуглеводневого складу нафти, яка переробляється.

На процеси випаровування та сумішоутворення впливають також поверхневий натяг та тиск насиченої пари, які залежать від вуглеводневого та фракційного складу палива. З обтяженням фракційного складу поверхневий натяг (σ , Н/м) збільшується. Для легких дизельних палив він складає 0,030-0,032 Н/м за 20 °С, а при інших температурах може бути розрахований за формулою:

$$\sigma_t = \sigma_0 - K(t - t_0), \quad (1.9)$$

де σ_t – поверхневий натяг, що розраховується за температури t ; σ_0 – поверхневий натяг за температури t_0 (знаходиться експериментально); K – стала, дорівнює 0,10.

Тиск насиченої пари дизельних палив невеликий і, як правило, не перевищує 0,665 кПа за 37,8 °С.

5. Низькотемпературні властивості дизельного палива характеризуються такими показниками, як: а) температура застигання ($t_{заст}$); б) температура каламутнення (t_k); в) гранична температура фільтруємості ($t_{гр.ф}$).

Температура застигання визначає умови складського зберігання палива, температура каламутнення та гранична температура фільтруємості визначають умови застосування палива, хоча на практиці відомі випадки використання палив за температур, що наближуються до $t_{заст}$. Для більшості дизельних палив різниця між t_k та $t_{заст}$ складає 5-7 °С.

Для забезпечення необхідних температур каламутнення та застигання зимові дизельні палива одержують головним чином (88 %) досягаючи полегшення фракційного складу з 360 °С до 320 °С для палив з $t_{заст} = -35$ °С та до 280-320 °С для палив з $t_{заст} = -45$ °С.

Ресурси дизельного палива тісно пов'язані з його фракційним складом. Для одержання палива з $t_{заст} = -35$ °С та $t_{п} = -25$ °С необхідно знизити температуру кінця кипінні палива з 360 °С до 320 °С, а для палив з $t_{заст} = -45$ °С та $t_{п} = -35$ °С до 280 °С, що призводить до зниження ступеня відбирання дизельного палива з нафти з 42,0 % до 30,5 % та 22,4 % відповідно (табл. 1.17).

Скоротити втрати під час виробництва зимового дизельного палива можна додаванням до палива депресорних присадок (соті долі відсотків). Депресорні присадки достатньо ефективно знижують $t_{заст}$ та практично не впливають на t_k палива, що значною мірою обмежує температуру його застосування.

Таблиця 1.17

Характеристики дизельних палив з різними
низькотемпературними властивостями

Характеристика	Фракції, °С						
	160- 280	160- 320	160- 350	160- 370	160- 390	180- 350	180- 370
Вихід на нафту, % (мас.)	22,4	30,5	35,9	39,2	42,0	32,2	35,5
Фракційний склад, °С:							
початок кип.	188	190	192	194	197	210	211
10 % (об.)	198	210	203	205	211	228	227
50 % (об.)	226	246	258	265	274	272	275
90 % (об.)	260	295	320	336	354	327	340
96 % (об.)	267	305	330	346	358	337	345
98 % (об.)	273	306	332	347	362	338	347
Густина за 20 °С, кг/м ³	823	832	837	841	844	842	846
В'язкість кінематична ν_{20} , мм ² /с	2,47	3,02	3,77	4,31	4,73	4,35	5,06
Температура, °С:							
застигання	-47	-35	-30	-19	-13	-22	-14
каламутнення	-38	-28	-17	-11	-6	-13	-50
Паливо (марка)	З(-45°С)	В(-35°С)	Л	Л	Л	Л	Л

У зв'язку з цим низькотемпературні властивості дизельних палив з депресором специфікаціями усіх країн оцінюють за t_k та $t_{гр.ф.}$ на відміну від палив без депресора, низькотемпературні властивості яких за ГОСТ 305-82 регламентують за $t_{заст}$ та t_k . Різниця між t_k та $t_{гр.ф.}$ не повинна перевищувати 10 °С. При зниженні температури палива нижче його граничної температури фільтруємости або у разі, коли $t_k - t_{гр.ф.} > 10$ °С, у паливі накопичується така кількість кристалів парафіну, що вони не здатні знаходитися у зваженому стані тривалий

час. Значна частина їх осаджується на дно ємності, що утруднює використання такого палива.

Іноді на місцях для зниження температури застигання використовують суміші літніх сортів дизельних палив з реактивним паливом або бензиною. При розбавленні дизельних палив більш низькокиплячими компонентами $t_{\text{заст}}$ та $t_{\text{к}}$ сумішей завжди відхиляється у бік вище застигаючого дизельного палива, внаслідок чого доводиться використовувати значну (до 80 %) кількість розріджувача (табл. 1.18), що у свою чергу, призводить до підвищення зносу двигуна та зниження цетанового числа.

Таблиця 1.18

Вплив гасу та бензини на низькотемпературні властивості літнього дизельного палива

Температура, °С	Дизельне паливо літнє	Паливо ТС-1, %				Бензин А-76, %			
		10	20	30	80	10	20	30	80
Застигання	-12	-15	-20	-20	-44	-15	-19	-22	-49
Каламутнення	-5	-5	-7	-10	-21	-6	-7	-9	-25
Граничної фільтруємості	-6	-6	-7	-9	-25	-6	-10	-13	-26

6. Ступінь чистоти дизельних палив. Цей показник визначає ефективність та надійність роботи двигуна, особливо його паливної апаратури. Для плунжерів та гільз паливних pomp зазори складають від 1,5 мкм до 4,0 мкм. Частинки забруднень, розмір яких більше 4,0 мкм, спричиняють підвищений знос деталей паливної апаратури, що і визначає відповідні вимоги до чистоти палива.

Чистоту палива оцінюють коефіцієнтом фільтруємості (ГОСТ 19006-73), який представляє собою відношення часу фільтрування крізь фільтр з паперу БФДТ за атмосферного тиску десятої порції палива, яке фільтрується, до його першої порції. На фільтруємість палив впливає наявність води, механічних домішок, смолистих речовин, мил нафтових кислот. У товарних дизельних паливах міститься розчинена вода у кількості від 0,002 % до 0,008 % (гідрид-

кальцієвий метод визначення), яка не впливає на коефіцієнт фільтруємості. Нерозчинена у паливі вода від 0,001 % та вище призводить до підвищення коефіцієнта фільтруємості. Але вплив цього чинника незначний. Присутність у паливі поверхнево-активних речовин – мил нафтових кислот, смолистих та сульфурорганічних сполук – посилює негативний вплив емульсованої води на фільтрування палив. Достатньо $(15-20) \cdot 10^{-4}$ % мил нафтових кислот, щоб коефіцієнт фільтруємості підвищився з 2 до 4-5.

7. Температура спалаху визначає пожежонебезпечність дизельних палив. Відповідно до ГОСТ 305-82, передбачається випуск палива з температурою спалаху не нижче 40 °С для дизелів загального призначення та не нижче 62 °С – для тепловозних та судових двигунів. Температура спалаху є функцією низькокиплячих фракцій, які містяться у паливі (рис. 1.18). Підвищити температуру спалаху дизельного палива можливо, якщо підвищити температуру початку кипіння, а відповідно, знизити відбір палива від нафти.

На рис. 1.19 наведена залежність зниження потенційного виходу дизельного палива (у мас. %) на нафту за умови підвищення температури спалаху на 1 °С від виходу фракції 150-350 °С: для дизельного палива, вихід якого становить 42 % на нафту, підвищення температури спалаху на 1 °С знижує його відбір на 0,3 % на нафту або 1,2 % на паливо.

8. Сульфурвмісні сполуки, ненасичені вуглеводні та метали. Всі ці сполуки впливають на нагароутворення у дизелях, вони є причиною підвищеної корозії та зносу. При згорянні палив, які містять ненасичені вуглеводні, внаслідок окислення у циліндрі двигуна утворюються смолисті речовини, а потім нагар. Внаслідок цього падає потужність та підвищується знос деталей двигуна. Наприклад, маса нагару, що утворюється на деталях двигунів після випробувань літнього дизельного палива на двигуні ЯАЗ-204 на протязі 500 год., склала:

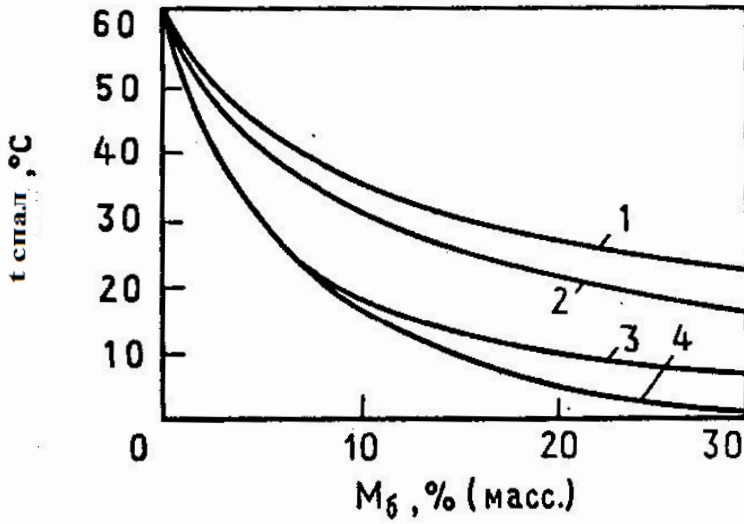


Рис. 1.18. Залежність температури спалаху дизельного палива ($t_{\text{спал.}}, ^\circ\text{C}$) від вмісту бензинових фракцій ($M_b, \% \text{ мас.}$): 1 – фракція 105-180 °C; 2 – 80-120 °C; 3 – 62-180 °C; 4 – 62-105 °C.

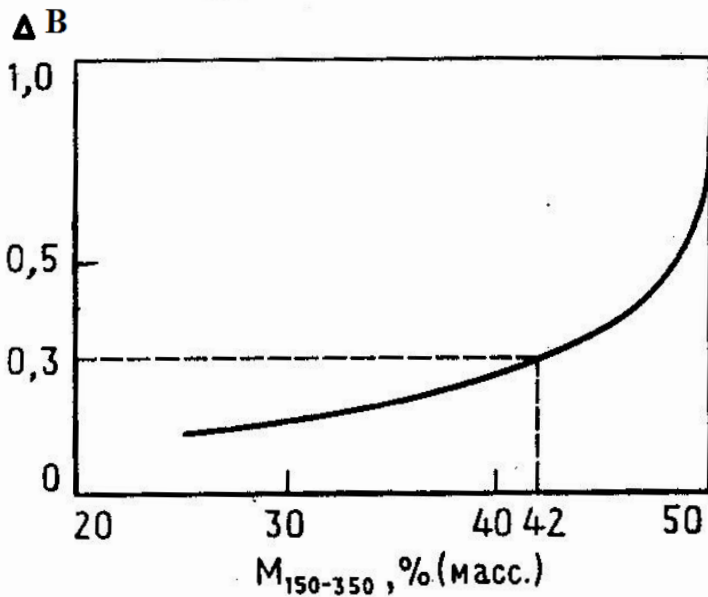


Рис. 1.19. Зміни виходу дизельного палива (ΔB) за умови підвищення температури спалаху на 1 °C від вмісту у нафті фракції 150-350 °C ($M_{150-300}, \% \text{ мас.}$).

Коксуємість 10 % -го залишку	0,02	0,08	0,09
Маса нагару, г:			
на гільзах	2,90	1,43	7,30
на поршнях та кільцях	24,48	21,91	42,01

Вміст ненасичених вуглеводнів визначають за йодним числом та нормують стандартом – не більше 6 г $J_2/100$ г.

Сполуки сульфуру під час згоряння утворюють SO_2 та SO_3 (останній суттєво впливає на нагароутворення у двигуні, знос та корозію його деталей, на зміну якості оливи), що підвищує точку роси водяної пари, посилюючи цим процес утворення сульфатної кислоти. Продукти взаємодії кислоти з оливою (смолисті речовини), нагар сприяють зносу деталей двигуна. Вплив вмісту сульфуру у паливі на знос двигуна ілюструється залежностями, що наведені на рис. 1.20. Допустима мінімальна кількість сірки в дизельному паливі складає 0,2 – 0,5%.

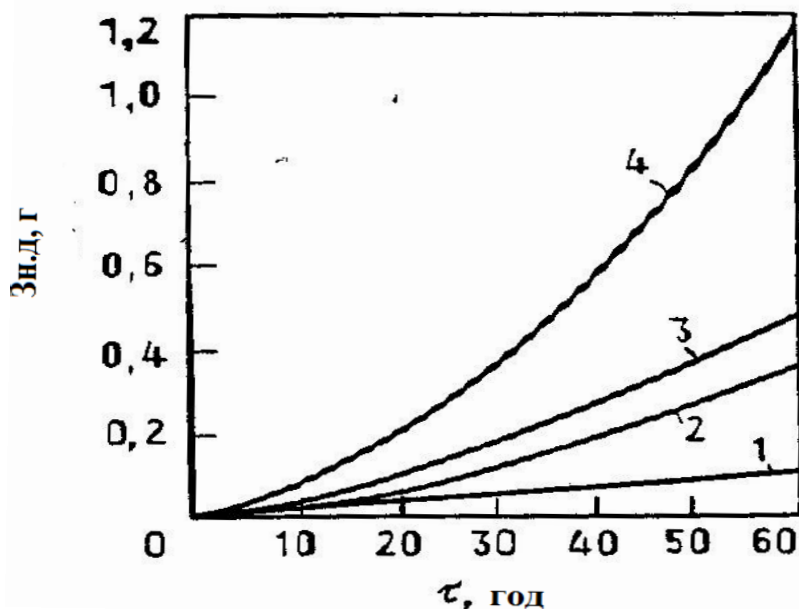


Рис. 1.20. Залежність зносу двигуна за вмістом заліза в оливі ($Z_{нд,г}$), від тривалості випробувань (τ , год.) за умови вмісту сульфуру у паливі: 1 – 0,01 %; 2 – 0,3 %; 3 – 0,7 %; 4 – 1,3 %.

Присутність у паливі металів є причиною підвищеної корозії та зносу. У табл. 1.19 наведені данні про вміст металів у товарних дизельних паливах.

Таблиця 1.19

Вміст металів у дизельних паливах (10^{-4} %) різних підприємств

Номер зразка	V	Ni	Fe	Cu	Pb	Ca	Al	Na	Mo
1	<0,5	0,3	0,35	<0,07	<0,3	0,15	<0,7	0,08	<0,3
2	<0,5	<0,3	0,35	<0,07	0,2	0,1	<0,7	0,02	<0,3
3	<0,5	<0,3	0,55	<0,07	0,2	0,17	<0,7	0,18	0,3
4	<0,5	<0,3	0,35	<0,07	0,2	0,3	<0,7	0,15	<0,3
5	<0,5	<0,3	0,35	<0,07	0,3	0,3	<0,7	0,12	<0,3
6	<0,5	<0,3	0,4	<0,07	0,3	<0,15	<0,7	<0,07	<0,3

1.5.3. Асортимент, склад та якість дизельних палив

1. Нафтопереробна промисловість виробляє дизельне паливо за ГОСТ 305-82 трьох марок (табл. 1.20): Л – літнє, яке використовується за температур оточуючого повітря 0 °С та вище; З – зимове, яке застосовується за температур до – 20 °С; марки А – арктичне, температура застосування якого встановлюється до -50 °С. Вміст сульфуру у дизельному паливі марок Л та З не перевищує 0,5 %, а марок А – 0,4 % ; для палив вищої категорії якості воно не повинно перевищувати 0,2 %.

2. Дизельне паливо (ГОСТ 305-82) одержують компаундуванням прямогонних та гідроочищених фракцій у співвідношеннях, які забезпечують вимоги стандарту за вмістом сульфуру. У якості сировини для процесів гідроочищення часто використовують суміш середнестильованих фракцій прямої перегонки та вторинних процесів, найчастіше прямогонного дизельного палива та легкого газойлю каталітичного крекінгу. Вміст сульфуру у прямогонних фракціях залежно від типу нафти, яка переробляється, коливається у межах 0,8-1,0 % (для сірчистих нафт),

а вміст сульфуру у гідроочищеному компоненті – від 0,08 % до 0,12 %.

Таблиця 1.20

Характеристика дизельного палива різних марок

Показник	Л	З	А
Цетанове число, не менше	45	45	45
Фракційний склад, °С, не вище:			
50 % (об.)	280	280	255
96 % (об.)	360	340	330
В'язкість кінематична за 20 °С, мм ² /с	3,0-6,0	1,8-5,0	1,5-4,0
Температура, °С, не вище:			
Застигання	-10	-35	-55
каламутнення	-5	-25	-
Температура спалаху у закритому тиглі, °С, не нижче:			
- для тепловозних та судових двигунів та газових турбін	62	40	35
- для дизелів загального призначення	40	35	30
Вміст меркаптанового сульфуру, % не більше	0,01	0,01	0,01
Дослідження на мідній пластинці	Витримує		
Вміст фактичних смол, мг/100 см ³ , не більше	40	30	30
Кислотність, мг КОН/100 см ³ , не більше	5	5	5
Йодне число, г J ₂ /100 г, не більше	6	6	6
Зольність, %, не більше	0,01	0,01	0,01
Коксуємість 10%-го залишку, %, не більше	0,30	0,30	0,30
Коефіцієнт фільтруємості, не більше	3	3	3
Густина за 20 °С, кг/м ³ , не більше	860	840	830

3. Дизельне паливо “важкого” фракційного складу (ТУ 38 001355-86). Для використання у літній період виготовляють дизельне пальне більш важкого фракційного складу (табл. 1.21). Відмінність його від стандартного дизельного палива: більш висока (на 20-30 °С) температура кінця кипіння – до 360 °С переганяється 90 % (об.),

замість 96 % (об.). Внаслідок цього температура википання 50 % (об.) його на 10 °С вища.

Таблиця 1.21.

Характеристика дизельного палива “важкого” фракційного складу

Показник	Норма
Цетанове число	≥ 45
Фракційний склад: 50 % (об.) переганяється за температури, °С до 360 °С переганяється, %	≤ 290 ≥ 90
В'язкість кінематична за 20 °С, мм ² /с	3,0-6,5
Температура, °С: застигання каламутнення	≤ 0 ≤ 5
Температура спалаху у закритому тиглі, °С: - для дизелів загального призначення - для тепловозних та судових дизелів	≥ 40 ≥ 61
Вміст сульфуру, % у паливі типу I у паливі типу II	≤ 0,2 ≤ 0,5
Вміст меркаптанового сульфуру, %	≤ 0,01
Дослідження на мідній пластинці	Витримує
Кислотність, мг КОН/100 см ³	≤ 5
Йодне число, г J ₂ /100 г	≤ 6
Зольність, %	≤ 0,01
Коксуємість 10%-го залишку, %	≤ 0,3
Коефіцієнт фільтрування, не більше	≤ 3
Густина за 20 °С, кг/м ³	≤ 860
Колір, од. ЦНТ	≤ 2
<i>Примітка.</i> Вміст сірководню, водорозчинних кислот та лугів, механічних домішок, води – відсутність.	

За фракційним складом та головними фізико-хімічними показниками це паливо наближається до палив, що виробляються за кордоном. Технологія виробництва дизельного палива “важкого” фракційного складу аналогічна технології одержання палива за ГОСТ 305-82.

4. Дизельне паливо експортне (ТУ 38 001162) – виробляється для постачання на експорт із вмістом сульфуру до 0,2 % (табл. 1.22). Виходячи із жорстких вимог до вмісту сульфуру, експортне дизельне паливо одержують гідроочищенням прямогонних дизельних фракцій. Для оцінки його якості, за вимогою замовників, визначають дизельний індекс (а не цетанове число, як прийнято за ГОСТ 306-82). Окрім того, на заміну визначення вмісту води та коефіцієнта фільтрує - мости експрес-методом, визначають прозорість палива за температури 10 °С.

1.5.4. Перспективні дизельні палива

1. Потреби у дизельному паливі можуть бути забезпечені поглибленням переробки нафти, оптимізацією якості дизельних палив та залученням у якості компонентів або застосуванням у чистому виді продуктів не нафтового походження. Поглиблення переробки нафти дозволяє за рахунок використання вторинних процесів одержати світлі продукти із залишкової сировини. При цьому мазут переробляють за умов вакуумної перегонки; вакуумний газойль направляється на каталітичний крекінг, гідрокрекінг, залишок від вакуумної перегонки є сировиною термічного крекінгу, уповільненого коксування, термоконтактного крекінгу та вісбрекрекінгу.

Продукти вторинних процесів суттєво відрізняються від прямогонних за хімічним складом та характеризуються підвищеним вмістом ароматичних та ненасичених вуглеводнів, тому використання їх у якості компонентів дизельних палив потребує додаткового їх облагороджування. Виключення складають продукти гідрокрекінгу, які не поступаються за якістю гідроочищеним дизельним паливам.

З поглибленням переробки нафти частка вторинних продуктів у складі дизельного палива зростає до 40-50 %, тоді як сьогодні вона складає 5 % і лише на окремих заводах 15 %.

2. Оптимізація якості не є радикальним способом, як поглиблена переробка, але достатньо ефективна для збільшення ресурсів палив. Значне збільшення виходу дизельних палив з нафти

може бути забезпечене оптимізацією їх фракційного складу. Деяке обваження фракційного складу дозволить підвищити їх відбір на 2-3 %, відповідно, збільшить ресурси на 6-8 %, рахуючи на паливо.

Таблиця 1.22

Характеристика експортного дизельного палива:
літнього – ДЛЕ, зимового – ДЗЕ

Показник	ДЛЕ	ДЗЕ
Дизельний індекс, не менше	58	53
Фракційний склад, °С:		
50 % (об), не вище	280	280
90 % (об.), не вище	340	330
96 % (об.), не вище	360	360
В'язкість кінематична за 20 °С, мм ² /с	3,0-6,0	2,7-6,0
Температура, °С не вище :		
застигання	-10	-35
фільтруємості	-5	[*]
Температура спалаху у закритому тиглі, °С не нижче	65	60
Вміст сульфуру, % не більше	0,2	0,2
Дослідження на мідній пластинці	Витримує	
Кислотність, мг КОН/100 см ³ , не більше	3,0	3,0
Зольність, %, не більше	0,01	0,01
Коксуємість 10%-го залишку, % не більше	0,2	0,2
Колір, од. ЦНТ не більше	2,0	2,0
Вміст механічних домішок	Відсутність	
Прозорість за 10 °С	Прозоре	
Густина за 20 °С, кг/м ³ , не більше	845	845
<i>Примітка.</i> [*] – показник не нормується; визначення обов'язкове.		

3. Розширення фракційного складу дизельних палив можливе не тільки за рахунок підвищення температури кінця їх кипіння, а й залучення до їх складу бензинових фракцій. Така можливість з'явиться при подальшій дизелізації автомобільного парку та зменшення споживання бензини для авт.

4. Поряд із фракційним складом передбачається оптимізувати температуру спалаху дизельних палив, тому що газойлеві фракції вторинних процесів, частка яких у складі палива зростає, мають низькі цетанові числа (25-30). Дослідження останніх років показали, що цетанове число 40 для літніх дизельних палив цілком відповідає вимогам багатьох існуючих двигунів та повністю забезпечує їх м'яку роботу на всіх режимах.

5. В останні часи приділяється увага використанню продуктів ненафтового походження, як компонентів дизельних палив, а саме спиртів. Використання спиртів у дизелях у чистому виді потребує конструктивних змін двигунів, що обумовлено недостатнім спалахуванням спиртів. Суміші дизельного палива з етанолом та метанолом менш стабільні, ніж аналогічні суміші з бензиною і використання таких сумішей потребує стабілізаторів, які дорого коштують. Все це навряд чи дозволить широко використовувати спирти у складі дизельних палив.

6. При оцінці можливих масштабів палив із альтернативних видів сировини слід враховувати ресурси сировини, ступінь розробки процесів виробництва, транспортування та зберігання, а також техніко-економічні показники з їх використання та виробництва.

1.6. Якісні показники дизельних палив

1. Німецький інженер-винахідник Рудольф Дизель (Diesel) [1858-1913], вивчаючи розрахунки ідеального циклу теплового двигуна з максимальним коефіцієнтом корисної дії (ККД), який ввів у науковий обіг французький фізик, один із засновників термодинаміки Ніколя Леонар Саді Карно (Carnot) [1796-1832], здійснив їх на практиці. Сутність ідеї Р.Дизеля полягала у стисканні повітряно-паливної суміші у циліндрі до тиску 25 МПа, за якого температура досягала значень, достатніх для самоспалахування палива, яке вприскується у камеру згорання. На честь Дизеля у подальшому ці двигуни були названі дизельними.

Ефективні питомі витрати палива у сучасному дизельному двигуні у середньому на 30 % нижчі, ніж у бензиновому. А ККД

дизелів у наш час на 10 % перевищує (45 %) ККД карбюраторних двигунів (35 %). Висока ступінь стискання (до 18) дизеля обумовлена конструкцією його паливноподаючої системи. Окрім того, дизельне паливо має низку переваг перед бензинами:

1) використання дизельного палива значно безпечніше у пожежному відношенні;

2) низькі втрати під час транспортування, зберігання та розподілі завдяки низькій випаровуваності палива;

3) використання дизельного палива розглядається як спосіб збільшення паливних ресурсів (раціональне використання та економія вуглеводневої сировини) за рахунок використання більш важких, ніж бензина, фракцій нафти – типу гасу, газойлю, соляри та їх сумішей.

Сучасні дизельні двигуни встановлюють практично на всіх видах транспортних засобів (окрім літаків), а також використовують у якості стаціонарних установок (дизель-генератори, дизель-смоки). Залежно від призначення вони різняться за частотою обертання колінчатого валу: вище 1500 хв.^{-1} – високообертові, $250-1500 \text{ хв.}^{-1}$ – середньообертові та менше 250 хв.^{-1} – низькообертові.

Від частоти обертання колінчатого валу та від довжини ходу залежить лінійна швидкість руху поршня. За цією ознакою дизельні двигуни поділяються на тихохідні ($v < 6,5 \text{ м/с}$), середньої швидкохідні ($v = 6,5 - 9,0 \text{ м/с}$) та швидкохідні ($v > 9 \text{ м/с}$).

На авто встановлюють високообертові швидкохідні двигуни. Але внаслідок високої теплонапруженості вони зазнають більшого зносу, порівняно сильно шумлять, терміни їх експлуатації менший та економічність нижча. На великих суднах, де дозволяють розміри, встановлюють тихохідні двигуни, більш громіздкі, але більш надійні та менш вимогливі.

2. Найбільш важливим якісним показником дизельних палив є їх спалахування. Самоспалахування – це здатність палива самочинно окиснюватись до появи полум'я. Для дизельних двигунів використовують більш важкі за складом і температурами википання

фракції палива у порівнянні з бензинами. У наш час асортимент палив для дизельних двигунів класифіковано залежно від галузі їх використання (табл. 1.23).

3. Головною вимогою до палив дизельних двигунів є їх здатність легко спалахувати під час стискання, утворюючи попередньо горючу суміш з повітрям. Здатність палива до самоспалахування виражається умовним показником – цетановим числом (ЦЧ). Між частотою обертання колінчатого валу n та вимогами до ЦЧ палива існує така емпірична залежність :

$$\text{ЦЧ} = 3,5 n^{1/3} \quad (1.10)$$

Оптимальне для сучасних двигунів значення ЦЧ складає 45-55 од. За низьких значень ЦЧ знижується потужність та економічність дизеля, збільшується його зношуваність, шумність, токсичність відпрацьованих газів.

Таблиця 1.23

Палива для дизельних двигунів

Двигун	Галузь використання	Паливо
Високообертові ($n > 1500 \text{ хв.}^{-1}$)	Автомобілі, тепловози, малі річні та морські судна, стаціонарні установки	Паливо для високо обертових дизелів, судове малов'язке паливо
Середньообертові ($n = 250 - 1500 \text{ хв.}^{-1}$)	Річні та морські судна, стаціонарні устави	Судові середньов'язкі палива
Малообертві ($n < 1500 \text{ хв.}^{-1}$)	Великі річні та морські судна	Судові високов'язкі палива, флотські мазути

Із збільшенням ЦЧ зверх оптимального знижується його економічність та збільшується димність відпрацьованих газів. Цетанове число обумовлене вуглеводневим складом палива. Саме низьке ЦЧ мають нерозгалужені ароматичні вуглеводні, але із збільшенням бокового ланцюга у цій групі вуглеводнів спостерігається зростання ЦЧ. Найбільш високі значення ЦЧ мають нормальні парафіни. На ЦЧ палива впливає також ступінь стискання

у камері згоряння. Чим вона вище, тим вище температура при стисканні, тим легше спалахує паливо у тому числі за меншого значення його ЦЧ (рис. 1.21). Цетанове число вітчизняних дизельних палив складає 46-52 од.

Цетанове число дизельного палива визначають за допомогою моторної установки типу ІТ9-3. Сутність методу полягає у порівнянні спалахування досліджуваної проби палива з еталонною. В якості еталонного палива використовується суміш цетана (н-гексадекана, $C_{16}H_{34}$) та α -метилнафталіна ($C_{11}H_{10}$) у різних співвідношеннях. ЦЧ цетана прийняте за 100 одиниць, а α -метилнафталіна – за 0.



Рис. 1.21. Залежність цетанового числа від ступеня стискування двигуна.

Існують розрахункові методи визначення ЦЧ, зокрема з певним наближенням його можна розрахувати за формулою:

$$ЦЧ = (\nu_{20} + 17,8) \cdot 1,5879 / d_4^{20}; \quad (1.11)$$

де ν_{20} кінематична в'язкість за 20 °С; d_4^{20} – густина палива;

або за іншою формулою:

$$ЦЧ = 0,85C_n + 0,1C_n - 0,2C_a \quad (1.12)$$

де C_n, C_n, C_a – вміст парафінових, нафтових та ароматичних вуглеводнів відповідно у складі палива.

Дизельний індекс (ДІ) визначається розрахунковим шляхом за залежністю:

$$ДІ = \frac{t_{ан} \cdot \rho_4^{15}}{100} \quad (1.13)$$

де $t_{ан}$ – анілінова точка, що відображає ту мінімальну температуру ($^{\circ}\text{C}$), за якої дана концентрація аніліну ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) повністю розчиниться в об'ємі палива; ρ_4^{15} – густина палива за 15°C ;

або за іншою формулою:

$$ДІ = \frac{(1,8t_{ан} + 32) \cdot (141,5 - 131,5\rho_4^{15})}{100\rho_4^{15}} \quad (1.14)$$

4. Для дизельних палив нормованими показниками фракційного складу є температури перегонки 50 % (t_{50}) та кінця кипіння (96 %). Чим вищі ці температури, тим важчим за своїм складом є паливо. Вимоги дизелів до фракційного складу палива залежать від типу дизеля та способу сумішоутворення.

5. Важливою експлуатаційною характеристикою дизельного палива є низькотемпературні властивості, які характеризуються наступними показниками якості:

1) температурою застигання, від якої залежать прокачуваність палива по трубопроводним магістралям, легкість проведення зливно-наливних операцій;

2) граничною температурою фільтрації;

3) температурою каламутнення.

Температура застигання вуглеводневих компонентів палива підвищується із зростанням їх молярної маси, тому замерзання небезпечно для дизельного палива. Дизельне паливо повинно мати температуру застигання на $10\text{-}15^{\circ}\text{C}$ нижче мінімально можливої

температури експлуатації. Для покращення низькотемпературних властивостей проводять часткову депарафінізацію дизельного палива. Але це призводить до видалення з нього високоцетанових вуглеводнів. Тому, поряд з частковою депарафінізацією використовують депресорні присадки, механізм дії яких ґрунтується та тому, що депресор абсорбується на кристалах парафіну та запобігає їх подальшому збільшенню та зрощуванню.

6. Гранична температура фільтруємости палива – це температура, за якої паливо після охолодження ще здатне проходити крізь фільтр із встановленою швидкістю.

7. Температурою каламутнення називають температуру, за якої дизельне паливо у пробірці під час охолодження досягає такого стану, що не змінює стан меніску протягом однієї хвилини при нахилі пробірки на 45... °.

8. В'язкість дизельного палива характеризує процеси випаровування та сумішоутворення у дизелі. Для більшості палив, які призначені для високооберткових двигунів, значення в'язкості знаходиться у межах 3-6 мм²/с. Наявність сульфуру в дизельному паливі є негативним чинником.

9. Мастильні властивості дизельного палива залежать не лише від в'язкості та вмісту присадок, а й від наявності у ньому абразивних частинок, які попадають разом з механічними домішками. Надійність та ефективність роботи паливної апаратури визначається ступенем чистоти дизельного палива, який оцінюється спеціальним показником – «коефіцієнтом фільтрації». Згідно специфікаціям на дизельне паливо коефіцієнт фільтрації (КФ) не повинен перевищувати 3,0. Як фізична величина КФ є відношення тривалості фільтрації десятої порції проби палива до першої за атмосферного тиску. На фільтруємість палив негативно впливає наявність води, механічних домішок, смол та мил нафтових кислот. Присутність води у паливі може стати причиною наступних неполадок:

- 1) відмова помпи високого тиску (НВТ);
- 2) руйнування поверхонь НВТ, що труться внаслідок корозії;

- 3) порушення нормальної роботи форсунок;
- 4) прогар днища поршня;
- 5) розрідження оливи;
- 6) збільшення зносу поршневої групи;
- 7) збільшення димности відпрацьованих газів.

Враховуючи великий вплив вищенаведених чинників, показники КФ, вмісту води та механічних домішок суворо нормуються та контролюються. Крім того, для забезпечення необхідного ступеня чистоти дизельних палив розроблена низка заходів конструктивного характеру.

10. Надійність роботи дизельного двигуна, його економічність та екологічність додатково оцінюються антинагарними властивостями. Інтенсивність відкладень нагарів залежить від відношення первневого складу молекул сполук палива, зокрема відношення «карбон-окисген» С:О. Чим менше це відношення, тим більше нагару відкладається на деталях двигуна. Пояснюється цей зв'язок більш високою адсорбцією на металах вуглеводистих окиснених сполук. Існує залежність хімічного та фракційного складу палива і його здатності до нагароутворення. Чим вище густина палива і чим більший вміст у паливі гетероорганічних сполук, фактичних смол та ароматичних вуглеводнів та менше значення відношення С:О, тим вище нагароутворення. Дослідження первневого складу нагару форсунок свідчить про те, що вони є сполуками, які складаються із конденсованих ароматичних кілець.

11. Сучасний етап розвитку галузі позначений посиленням технологічного чинника у підвищенні якісних характеристик палива, у тому числі за рахунок процесів: а) легування присадками різної функціональної напрямленості; б) створення композиційних палив методами компаундування базового мінерального палива (МінДП) із спеціальними компонентами різних за будовою і функціональними властивостями, в першу чергу: похідними від біосировини – олій, біоспиртів, біо-естерів тощо.

12. Дизельне паливо повинно відповідати цілій низці технічних вимог. У табл. 1.24 наведені данні, які відображають три рівня світового ринку з мінімальними (I), середніми (II) та високими вимогами до експлуатаційних характеристик дизельного палива, а у табл. 1.25 – норми технічних умов на дизельне паливо відповідно до вимог ДСТУ 3868.

Таблиця 1.24

Функціональні властивості і експлуатаційні показники дизельного палива, рекомендованого світовою паливною хартією

Показник	Категорія якості		
	I	II	III
Цетанове число, не менше	48	53	55
Цетановий індекс, не менше	45	50	52
Густина за 15 °С, кг/м ³ , не більше	820-860	820-850	820-840
Кінематична в'язкість за 40 °С, м ² /с	2-4,5	2-4	2-4
Масова частка сульфуру, %, не більше	0,5	0,03	0,003
Масова частка ароматичних вуглеводнів, %, не більше	-	25	15
Масова частка поліароматичних вуглеводнів, %, не більше	-	5	2,0
Фракційний склад: - 90 % переганяється за t °С, не вище; - 95 % переганяється за t °С, не вище; - кінець кипіння, °С, не вище	- 370 -	340 355 365	320 340 350
Температура спалаху, °С, не нижче	55	55	55
Коксуємість, % мас., не більше	0,30	0,30	0,20
Гранична температура фільтруємості, °С	*	*	*
Температура втрати текучості, °С	*	*	*
Температура каламутнення, °С	*	*	*
Вміст води, мг/кг	500	200	200

Продовження табл. 1.24

Окиснювальна стабільність, г/м ³ , не більше	25	25	25
Об'єм спінювання, мл	-	-	100
Час руйнування піни, с	-	-	15
Масова частка естерів ВЖК рослинних олій, не більше	-	5,0	Відст.
Кислотність, мг КОН/г, не більше	-	0,08	0,08
Корозійність	**	**	**
Дослідження на мідній пластинці, бал.	1	1	1
Зольність, %, не більше	0,01	0,01	0,01
Вміст механічних домішок, мг/л, не більше	-	24	24
Чистота форсунки, % зниження потоку повітря, не більше	-	85	85
Мастильна здатність, діаметер плями зносу, мкм	400	400	400
*Дорівнює або нижче самої низької очікуваної температури навколишнього середовища.			
** Легке іржавіння.			

Таблиця 1.25

Технічні вимоги на дизельне паливо, яке виготовляється в Україні

Показник	Значення для марок	
	Л (літнє)	З (зимове)
Цетанове число, не менше	45	45
Фракційний склад 50 %, переганяється при $t, ^\circ\text{C}$, не вище	280	280
96 % переганяється при $t, ^\circ\text{C}$, не вище	370	370
Кінематична в'язкість за $20 ^\circ\text{C}$, мм ² /с	3,0-6,0	1,8-6,0
Температура застигання, $^\circ\text{C}$, не вище	- 10	- 25
Температура спалаху у закритому тиглі, $^\circ\text{C}$, (не нижче):		
- для тепловозних і суднових дизелів та газових турбін;	62	40
- для дизелів загального призначення	40	35

Продовження табл. 1.25

Масова частка сульфуру, %, (не більше):		
виду I	0,05	0,05
виду II	0,10	0,10
виду III	0,20	0,20
виду IV	0,50	0,50
Масова частка меркаптанового сульфуру, не більше	0,01	0,01
Вміст сірководню	Відсут.	Відсут.
Дослідження на мідній пластинці	Витримує	Витримує
Концентрація фактичних смол, мг на 100 см ³ палива, не більше	40	30
Кислотність, мг КОН на 100 см ³ палива, не більше	5	5
Йодне число, г йоду на 100 г палива, не більше	6	6
Зольність, %, не більше	0,01	0,01
Коксуємість 10 %-го залишку, %, не більше	0,30	0,30
Коефіцієнт фільтруємості, не більше	3	3
Вміст механічних домішок	Відсут.	Відсут.
Вміст води	Відсут.	Відсут.
Густина за 20 °С, кг/м ³ , не більше	860	840
Гранична температура фільтруємості, °С, не більше	- 5	- 15

13. Не зважаючи на обмежений перелік показників, можна зробити висновок стосовно того, що ЦІ та ЦЧ по різному впливають на експлуатаційні характеристики авт. Для запобігання передозування добавок, які підвищують ЦЧ, необхідно підтримувати мінімальну різницю між ЦІ та ЦЧ. При збільшенні ЦЧ з 50 до 58 викид вуглеводнів та СО знижується на 26 %, поряд зі зниженням викиду NO_x. Збільшення ЦЧ призводить також до суттєвого зниження рівня шуму двигуна.

14. На різних технологічних уставах європейських країн одержують відмінні за якісними характеристиками сорти дизельного палива (табл. 1.26). Для виготовлення дизельного палива покращеної якості найбільший інтерес представляють гідрокрекінг, вісбкрекінг та уповільнене коксування.

Таблиця 1.26

Результати аналізу різних видів дизельного палива,
що одержані на окремих уставах

Показник	Устава*					
	SRD	LCO	НСК	VB	D.СОК	F.СОК
Густина за 15 °С, кг/м ³	845	942	820	860	857	936
Вміст сульфуру, %	1,2	2,76	0,006	2,7	0,45	3,8
Вміст нітрогену, %	0,03	0,063	0,001	0,06	0,04	0,1
Цетанове число	55	21	54	40	40	27
Парафіни, %	34	14	40	22	30	4
Вміст ароматичних вуглеводнів, % об.	25	77	5	40	35	65
ASTM dist. D 86,50 %	293	276	302	280	256	308
ASTM dist. D 86,95 %	353	347	360	345	338	360

* SRD – прямогонний дистилат; LCO – світлі нафтопродукти каталітичного крекінгу; НСК – гідрокрекінг; VB – вісбкрекінг; D.СОК – уповільнене коксування; F.СОК – флексікокінг.

1.7. Вуглеводневі гази: класифікація, характеристики, процеси підготовки

1.7.1. Загальні відомості про гази

Залежно від походження вуглеводневі гази поділяють на три типи: природні, супутні та нафтопереробні.

1. Природні гази добувають із самостійних газових родовищ. Основним компонентом цих газів є метан (в межах 93,0-98,8 % мас.). Перед подаванням цих газів у магістральні газопроводи вони

підготовлюються на газопереробних заводах (ГПЗ) та транспортуються за допомогою компресорних станцій.

2. *Супутні нафтові гази* добуваються разом з нафтою. Ці гази розчинені у нафті і виділяються з неї при виході на поверхню. Вміст етану та більш «важких» компонентів у ньому набагато вищий і може сягати у сумі 50 % мас.

3. *Нафтопереробні гази* утворюються у перебігу процесів переробки нафти на нафтопереробних заводах (НПЗ), зокрема: термічних, термokatалітичних та гідрогенізаційних. Склад газів різних процесів нафтопереробки різко відрізняється один від одного і визначає напрям його практичного використання.

4. *Газ, що постачається для комунально-побутового споживання повинен відповідати вимогам ДСТУ 5542. Якісними показниками газу є:* паливні характеристики, які оцінюються низкою показників, зокрема: теплом згоряння та значенням числа Воббе – взаємозамінністю газу за його паливними показниками; відсутністю рідкої фази, води та механічних домішок; обмеженістю вмісту групи важких вуглеводнів та сполук сульфуру.

5. *Сьогодні структура споживання природнього газу в Україні така:* комунальний сектор – $\approx 45,5$ %; виробництво електроенергії – $\approx 19,2$ %; решта – хімічне перероблення на важливі проміжні продукти хімічної промисловости, зокрема на виробництво: ацетилену ($\text{CH}\equiv\text{CH}$, електрокрекінг та термоокисний крекінг CH_4) і водню, а також синтез-газу ($\text{CO} + 3 \text{H}_2$), крім того з нього одержують метанол (CH_3OH), формальдегід (CHO) тощо.

6. *Із супутніх та нафтопереробних газів одержують такі сировинні вуглеводні як етан, пропан, n-бутан, ізо-бутан, n-пентан та ізо-пентан. Найважливішою сировиною для промислового органічного і нафтохімічного синтезу є етан, який переробляють на етилен, а далі – на пластмаси, оксид етилену і епоксидні смоли, поверхнево-активні речовини (ПАР), а також на вінілхлорид, а з нього - полівінілхлорид, ацетальдегід і оцтову кислоту, етиловий спирт та багато інших продуктів. Пропан у чистому вигляді або в*

суміші з бутаном використовують як побутове та моторне палива, а також як сировину для органічного синтезу: виробництво пропанолу, поліпропілену, фенолу і ацетону тощо. Бутани і пентани використовують для виробництва синтетичного каучуку, відповідних спиртів, мономерів тощо.

1.7.2. Підготовка газів до використання

1. Очищення газів від механічних домішок здійснюється за допомогою механічних пристроїв, які діють методами сухого та мокрого газоочищення.

Для сухого очищення використовують сухі пилоуловлювачі типу циклонів, осаджувальних апаратів та електрофільтрів.

Мокре газоочищення ґрунтується на тісному контакті потоку запиленого газу з рідиною, як правило, з мінеральною оливою. При цьому частинки пилу утримуються рідиною у таких апаратах, як скрубери, мокрі циклони, обертові промивні устави тощо. Швидкість газу в них підтримують у межах 0,25-0,35 м/с і олива інтенсивно переміщується з газом з утворенням певного об'єму піни (апарати називають пінними) і уловлюванням 98-99 % пилу.

2. Видобуті із надр гази є мокрими, тобто насиченими водяною парою, вміст якої залежить від тиску, температури та хімічного складу газу. Саме тому обов'язковою процедурою підготовки газів є їх осушування. Розрізняють абсолютну та відносну вологість газу.

Абсолютна вологість (вологовміст) газу – це маса водяної пари в одиниці об'єму або маси (г/см^3 або г/кг газу).

Відносна вологість газу – це відношення маси водяної пари, що міститься в газовій суміші, до максимальної маси водяної пари, що могла б міститися у цьому об'ємі газу за умов насичення (у відсотках або частках одиниці). Температуру, за якої водяна пара, що міститься в газі, конденсується, називається точкою роси газу за даної його вологости і за певного тиску.

3. Водяна пара за певних умов може конденсуватися у технологічних системах і утворювати небезпечні для транспортних комунікацій гідрати – квазітверді сполуки газів з водою. Крім того, за

наявності в газі парів води і кислотних сполук сульфуру (H_2S , SO_2 тощо) створюються умови для корозії металів, а отже і для самочинного пошкодження обладнання, трубопроводів та апаратури ГПЗ та інших об'єктів.

4. Основними чинниками, що впливають на умови утворення та існування гідратів є: склад газу, фазовий стан, наявність води, температура і тиск. Кристали гідратів зароджуються на поверхні поділу фаз системи газ-вода. Процес утворення газо-гідратів відбувається екзотермічно, а їх розкладання – з поглинанням енергії у формі тепла.

Для запобігання гідратоутворенню широко застосовують інгібування – введення до газового потоку спеціальних речовин – інгібіторів, які знижують температуру гідратування (метанол, гліколі тощо). Крім того, важливим є осушування (дегідратація) газу. Інгібітори (зокрема метанол) призводить до досить значної депресії температури гідратоутворення, особливо під час дроселювання й охолодження газу з метою виділення з нього важливих вуглеводнів і водяної пари.

5. Найпоширенішими методами осушування газу є:

- 1) абсорбція вологи гігроскопічними рідинами;
- 2) адсорбція вологи активними твердофазними сорбентами (осушувачами);
- 3) конденсація вологи внаслідок стискання і (або) охолодження газу.

6. Як абсорбенти використовують концентровані водні розчини моно-, ді- та три-етиленгліколів. Осушування газу цими абсорбентами ґрунтується на різниці парціальних тисків водяної пари в газі й в абсорбенті. Осушування газу гліколями здійснюється зазвичай до точки роси не нижче за мінус 25-30 °С.

Якщо необхідне досягнення високої депресії точки роси за вологою (100-120 °С) із досягненням глибокого осушування газу до точки роси мінус 85-100 °С, зазвичай використовують адсорбційні методи вилучення вологи з природних і нафтових газів.

Осушування газів адсорбентами ґрунтується на здатності твердих тіл певної структури (з досить розвинутою пористою внутрішньою поверхнею) поглинати вологу з газу за порівняно низьких температур (адсорбція) і виділяти її за підвищених температур (десорбція). Поєднання цих двох процесів (адсорбції – десорбції) в одній установі дає змогу забезпечити безперервне вилучення вологи з газу за певних оптимізованих значень температури і тиску.

7. Серед низки допоміжних операцій підготовки газу передбачена операція фракціонування нестабільної бензини, яку одержують на відбензинувальній установі методом компресії, абсорбції, низькотемпературної ректифікації. Залежно від складу газу і кількості виділених з нього цільових компонентів склад нестабільної бензини коливається у широких межах, зокрема за вуглеводнями від етану до гептану включно.

Фракціонування газу на спеціальних газо-фракціонувальних установках (ГФУ) дає можливість використовувати виділені з нього технічно чисті індивідуальні вуглеводні, зокрема пропан, *ізо*-бутан, *ізо*-пентан, *n*-пентан, гексан та стабільну бензину. Як комунально-побутове паливо використовують також фракцію «пропан-бутан» у різних співвідношеннях компонентів.

Цільові компоненти не можуть бути чистими і містять низку вуглеводнів з близькими температурами кипіння. Такі суміші називають фракціями, наприклад, виділяють пропанову, пропан-бутанову, бутан-*ізо*-бутанову тощо. Розділення газу на фракції досягається у перебігу такого процесу, як ректифікація, який реалізують у спеціальній апаратурі – певної висоти ректифікаційних колонах. В одній колоні рідку вуглеводневу суміш (нестабільну бензину) можна розділити на дві фракції. Для розділення газу на три фракції потрібна двоколонна устава: у першій виділяють одну фракцію, а в другій – ще дві. Отже, для розділення газової суміші на «*n*» фракцій потрібно (*n*-1) ректифікаційних колон.

Основними параметрами, які визначають ефективну ректифікацію є тиск (від глибокого вакууму, до критичного), температури основних зон колон (низу, верху та зони введення сировини), кратність «зрошення» або флегмове число.

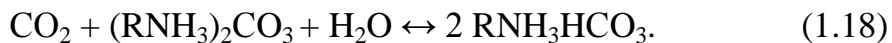
1.7.3. Очищення газу від шкідливих компонентів

1. Для очищення природних і нафтових газів від високотоксичних, а отже і шкідливих сполук, як сірководень (H_2S), діоксид вуглецю (CO_2), сірко- та киснево-місних органічних сполук використовують переважно адсорбційні процеси, які, залежно від особливостей взаємодії цих сполук з відповідними реагентами (абсорбентами), можна умовно об'єднати у такі групи:

- 1) хемосорбційні процеси;
- 2) метод фізичної абсорбції;
- 3) очищення сумішами водного алканол-амінового розчину з органічними розчинниками.

2. Хімосорбційні процеси очищення газу здійснюють водними розчинами алканол-амінів, наприклад, моно-етаноламіну (МЕА), діетанол-аміну (ДЕА), триетанол-аміну (ТЕА), дигліколаміну (ДГА), діізопропаноламіну (ДІПА), метил-діетаноламіну (МДЕА) тощо. Очищення базується на хімічних реакціях шкідливих компонентів з алканол-амінами, які є активною частиною абсорбенту.

Хімосорбційні процеси можна представити рівняннями реакцій на прикладі такого сорбента, як МЕА:



За низької температури реакції проходять зліва направо, за високої – навпаки. Прямі процеси (\rightarrow) відображають зв'язування кислотних компонентів з основним абсорбентом. Процеси у зворотному напрямку відображають сутність регенерації абсорбенту і виділення поглинутих кислих газів.

3. Процеси очищення газів методом фізичної абсорбції шкідливих компонентів проводять такими органічними розчинниками як пропілен-карбонатом, диметилловим етером поліетиленгліколю, *N*-метил-піроліденом тощо. Такі органічні розчинники можна використовувати для комплексного очищення газів від низки кислотних сполук, зокрема H_2S , CO_2 , RSH , COS , CS_2 за високого парціального тиску і за умов, коли ці абсорбенти, зазвичай не піняться і не кородують апаратуру та обладнання.

4. Процеси очищення газів сумішами водного алканоламінового розчину в комплексі з певними органічними розчинниками, наприклад, сульфоланом, метанолом тощо, ґрунтуються як на фізичній абсорбції шкідливих сполук органічними розчинниками, так і на хімічній взаємодії сполук з алканоламінами, що є активною реакційною частиною абсорбенту. Ці процеси поєднують у собі певні переваги хімічної і фізичної абсорбції.

5. Ще одним процесом підготовки газу є його перероблення методом низькотемпературної конденсації (НТК), який реалізується на спеціальних уставах (одно-, дво- чи три-ступеневих) з метою *вилучення з газу певних цільових компонентів*, наприклад, метану та етану, що досягається його охолодженням до заданого ступеня конденсації парової фази за визначеної температури охолодження.

6. Вилучення з газу компонентних фракцій реалізується в спеціальній високій колонці – деетанізаторі (одноступенева устава). Охолоджений газовий конденсат подають на регенерацію його холоду, а потім за температури 20-30 °С подають у середню частину деетанізатора, де газ розділяється на «верхній і нижній продукти». Верхній продукт – суміш метану (20-70 % об.), етану (30-75 % об.) і пропану (не більше 5 % об.) змішують із сухим газом верхньої частини сепаратора (з низу відводиться конденсат на охолодження) і подають у магістральний газопровід.

7. Нижній продукт деетанізаторної колони – широка фракція вуглеводнів (ШФВ), що є сумішшю пропану і більш важких вуглеводнів використовують для виробництва пропану, бутанів,

пентанів і газового бензини або побутового газу і газової бензини (C_{5+} вищі). Розділення ШФВ здійснюють на спеціальних газофракційних уставах (ГФУ), які є складовою газопереробних, нафтопереробних чи нафтохімічних виробництв.

8. Крім того, на ГПЗ використовують технологічні схеми перероблення газу абсорбцією. Абсорбцію і десорбцію реалізують в абсорбційних і ректифікаційних апаратах тарільчатого і насадкового типів: а) в абсорбері здійснюється процес поглинання з газу відповідних компонентів; б) виділення їх у десорбері – ректифікаційній колоні. Вилучені в цій колоні з насиченого абсорбенту вуглеводні, відводять із верху колони і направляють споживачам (або на іншу уставу), а регенований абсорбент відводять з нижньої її частини і подають в абсорбер для повторного використання. На ГПЗ як абсорбент застосовують бензинові або газові фракції, або їх суміш.

9. Технологічна схема абсорбційного перероблення газу складається з декількох модулів, зокрема: 1) *модуль абсорбції*, де з газу вилучають етан, пропан тощо; 2) *модуль деметанізації або деетанізації насиченого абсорбенту*; 3) *модуль десорбції*, де з деметанізованого або деетанізованого насиченого абсорбенту вилучають суміші цільових компонентів, наприклад, C_{2+} вищі, C_{3+} вищі, і відновлюють поглинальну здатність абсорбенту.

Така абсорбційна технологія з водним (чи повітряним) охолодженням технологічних потоків дозволяє забезпечити: а) виробництво зріджених газів; б) створити нормальні умови для транспортування відбензиненого газу газопроводом; в) одержання окремих фракцій, наприклад, пропану з вилученням 40-50 %, бутанів з вилученням 85-90 %, газової бензини (95-100 %).

10. Показники якості газу визначаються вимогами певних споживачів, наприклад,

а) *гази горючі природні* для промислового і комунально-побутового призначення (технічні умови за ГОСТ 5542-87);

б) *гази вуглеводневі скраплені* для автомобільного транспорту (технічні умови за ГОСТ 27578-87);

в) *газ природний*, визначення властивостей; теплоти згоряння і числа Воббе за ГОСТ ISO 15971-2012.

Природний газ, що постачається для комунально-побутових потреб складається в основному з метану ($\approx 90\%$) та його близьких гомологів: етану – до 4,5 %, пропану до 1 % тощо. Технічні вимоги і норми щодо природних газів для промислового (як сировини) використання та як палива для промислового і комунально-побутового використання представлені в табл. 1.27. Оцінка якості газів залежить від галузі використання: а) у промисловій енергетиці якість оцінюють за теплом згоряння; б) у хімічній промисловості – за хімічним складом і, насамперед, за допустимим вмістом загальної сірки (не більше 0,005 г/м³), важких вуглеводнів і баластних домішок (N₂, CO₂ тощо).

Таблиця 1.27

Технічні вимоги до фізико-хімічних показників природних газів промислового і комунально-побутового використання

Показник	Норма
Тепло згоряння, МДж/м ³ (ккал/м ³)	31,84 (7600)
Значення числа Воббе (вищого), МДж/м ³ (ккал/м ³)	41,2-54,5 (9850-13000)
Допустиме відхилення числа Воббе від номінального, %, не більше	± 5
Масова концентрація H ₂ S, г/м ³ , не більше	0,02
Масова частка меркаптанової сірки, г/м ³ , не більше	0,036
Об'ємна частка кисню, %, не більше	1,0
Маса механічних домішок в 1 м ³ , г, не більше	0,001
Інтенсивність запаху газу за об. частки 1 % у повітрі, бали, не менше	3
Межі займання газу, %: нижня, не нижче	4,0
верхня – не вище	15
Температура самозаймання, °С, не вище	450

1.8. Газувате моторне паливо

1.8.1. Способи використання газуватих моторних палив

1. У міру загострення всеохоплюючої світової кризи (ресурсної, енергетичної і екологічної) все більш актуальним стає пошук альтернативних джерел палива взагалі і зокрема палива для все зростаючої кількісно різноманітної автотранспортної і агропромислової техніки.

Серед запропонованих порівняно недавно інноваційних джерел моторних палив особливе місце за своєю техніко-економічною доцільністю займає використання газуватого палива. Число транспортних засобів, що використовують зокрема природний газ чи пропан-бутановий газ за допомогою встановленої на них спеціальної газобалонної апаратури, настільки швидко зростає, що розробляється проект так званого «блакитного коридору» із низки заправокних станцій, оснащених автомобільними газонаповнювальними компресорами станціями (АГНКС) і розміщених паралельно магістральним газотрубопроводам через кожні 50-70 км. Серед переваг такого палива відмічають: а) нижчу вартість у розрахунку його витрат на 100 км; б) нижчу у 3-5 разів токсичність викидів «газобалонних» авт у порівнянні з бензиновими; в) можливість легкого переключення системи постачання двигуна тим чи іншим видом палива (із газового балона чи із бензобака).

2. Використовують газувате паливо двох видів:

2.1. Вуглеводневе (традиційне паливо із значним досвідом виробництва, постачання і використання на автотранспорті), яке в свою чергу ділять на два типи за своїм походженням: а) газ нафтового походження, так званий зріджений (скраплений) нафтовий газ (ЗНГ); б) стиснутий природний газ (СПГ).

2.2. ЗНГ – це суміш в основному двох вуглеводнів – пропану C_3H_8 і бутану C_4H_{10} , яка є побіжним продуктом переробки нафти і поставляється споживачам у балонах у зрідженому стані. Такий стан досягається за умов тиску його насиченої пари, що залежить від температури (за умови 0 °С – 3-7 атм, а за 45 °С – \approx 16 атм). Причому,

балони повинні заповнюватися на 80-85 % об'єму і ступінь заповнення регулюється автоматично.

3. СПГ – це практично чистий метан (CH_4), стиснутий компресором. Він транспортується магістральними газопроводами за умов 50-70 атм тиску та широко використовується за такими напрямками: а) як паливо в галузі тепло- і електроенергетики, на промислових підприємствах та для комунальних потреб; б) як сировина для хімічної промисловості (одержання водню, синтез-газу, амоніяку, спиртів, гідридів металів та відновників тощо); в) як моторне паливо, яке заправляється в газобалонну апаратуру авт під тиском до 200 атм за допомогою АГНКС.

Таблиця 1.28

Фізико-хімічні показники моторного зрідженого (скрапленого) газуватого палива

Показник	Норма	
	ПА	ПБА
Масова частка компонентів, %:		
– сума метану, етану	Не норм.	Не норм.
– пропану	90 ± 10	50 ± 10
– сума вуглеводнів від C_4 і вище	Не норм.	Не норм.
– сума ненасичених вуглеводнів, не більше	6	6
Об'ємна частка рідкого залишку за $40\text{ }^\circ\text{C}$, %, не більше	Не норм.	Не норм.
Тиск насиченої пари, МПа, за температури:		
+ $45\text{ }^\circ\text{C}$, не більше	-	1,6
- $20\text{ }^\circ\text{C}$, не менше	-	0,07
- $35\text{ }^\circ\text{C}$, не менше	0,07	-
Масова частка сульфуру та сірчистих сполук, %, не більше,		
у тому числі сірководню, не більше	0,01	0,01
	0,003	0,003
Вміст вільної води та лугів	Відсут.	Відсут.

4. Якість моторного палива типу ЗНГ регламентовано вимогами ГОСТ 27578 «Газы углеводородные сжиженные для автомобильного транспорта. Технические условия» (табл. 1.28). Відповідно до даного стандарту виробляються дві марки ЗНГ: а) пропан автомобільний (ПА); б) пропан-бутан автомобільний (ПБА).

5. Якість моторного палива типу СПГ для газобалонних авт регламентовано вимогами ГОСТ 27577 «Газ природный топливный для газобалонных автомобилей. Технические условия» (табл. 1.29).

6. Використання ЗНГ та СПГ у якості моторного палива для автомобільного транспорту є одним із перспективних способів покращення екологічної безпеки. Під час використання стиснутого газу значно знижуються викиди основних шкідливих речовин, наприклад, оксидів вуглецю у випускних газах – у 2-3 рази, оксидів азоту – у 1,5-2,5 рази. Порівняльні дані масових викидів забруднюючих речовин з відпрацьованими газами двигунів транспортних засобів в умовах щоденної експлуатації наведені у табл.°1.30.

Таблиця 1.29

Фізико-хімічні показники стиснутого газуватого палива

Показник	Значення
Об'ємне тепло згорання, нижнє, МДж/м ³ , не менше	32600-36000
Відносна густина повітря, не менше	0,56-0,62
Розраховане октанове число газу, не менше	105
Концентрація сірководню, г/м ³ , не більше	0,02
Концентрація меркаптанової сірки, г/м ³ , не більше	0,036
Маса механічних домішок у 1 м ³ , мг, не більше	1,0
Сумарна об'ємна частка негорючих компонентів, включаючи оксиген, %, не більше	7,0
Вміст води, мг/м ³ , не більше	9,0

Таблиця 1.30

Порівняльна характеристика екологічності двигунів транспортних засобів, що працюють на різних видах палива

Вид транспорту	Паливо	Наведені викиди (умовні кг СО)
Вантажні авто	Бензина	6663
	Природний газ	2093
	Дизельне паливо	4669
	Газодизельний цикл	2200
Автобуси	Бензина	5198
	Природний газ	1221
	Дизельне паливо	3652
	Газодизельний цикл	2037

Таблиця 1.31

Токсичність найбільш летких вуглеводнів та добавок, що входять до складу бензинів та дизельних палив

Продукт	ГДК, мг/м ³	Клас безпеки
Прямогонна бензина із вмістом ароматичних вуглеводнів до 20 %(об.)	100	VI
Прямогонне дизельне паливо	300	VI
Аліфатичні вуглеводні C ₁ -C ₁₀	300	VI
Циклогексан	80	VI
Бензол	5	II
Толуол	50	III
Ксилол	50	III
Етилбензол	50	III
Діетилбензол	10	III
Ізопропілбензол	50	VI
Метанол	5	III
Ізобутанол	10	III
Метилтретбутиловий етер (МТБЕ)	100	III
Тетраетилсвинець (ТЕС)	0,005	I
Етильована бензина із вмістом свинцю 0,37 г/дм ³	15	II

7. Дані про токсичність найбільш летких вуглеводнів та добавок, що входять до складу моторних палив, а також значення гранично допустимих концентрацій (ГДК) їх парів у повітрі робочої зони наведені у табл. 1.31.

8. Дані питомих викидів токсичних сполук двигунами легкових авт під час роботи на різних паливах наведені в табл. 1.32.

Таблиця 1.32

Порівняльна характеристика токсичності двигунів транспортних засобів, що працюють на різних видах палив

Токсична речовина	K*	Питомі викиди, г/км				
		Паливо				
		Бензина	Бензина із системою зниження токсичности	СПГ	Дизельне паливо	Природний газ + дизельне паливо
Оксид вуглецю	1	2,5-10	1-2,5	0,5-1,5	0,2-1,6	0,2-1
Оксид азоту	41,1	1-1,8	0,25-0,45	0,5-0,9	0,5-1,8	0,5-1,8
Вуглеводні (окрім метану)	1,26	1-2	0,1-0,2	0,1-0,2	0,1-0,2-	0,1-0,2
Оксид свинцю	100	0,06-0,12	0,06-0,12	-	-	-
Згура**	-	-	-	-	4-40	2-15
Бенз-α-пирен та полі-цикли аренів	-	0,003-0,03	0,0015-0,02	0,0003-0,0009	-	-

K* – коефіцієнт еквівалентності, дорівнює відношенню токсичности викиду до токсичности оксиду вуглецю і показує у скільки разів більший об'єм повітря може забруднити певна речовина до гранично допустимого рівня у порівнянні з оксидом вуглецю у тій же кількості.

** Викиди згури наведені в одиницях димности за Хартриджем.

9. Окрім того, використання СПГ економічно вигідно, оскільки призводить до збільшення ресурсу роботи двигуна, довговічності циліндро-поршневої групи у 1,5 рази, зменшення витрат моторних олів на 30-40 %. Встановлення газобалонного обладнання на легкових автах окупається через 15-20 тис. км пробігу, а на вантажних автах – через 10-15 тис. км.

За даними ДК «Укравтогаз» Україна належить до провідних країн світу з використання метану у якості моторного палива (рис. 1.22). На даний час використовуються три види авт, які використовують газ: однопаливні, двопаливні з незалежним живленням кожного із видів палива, двопаливні з одночасним живленням двигуна двома видами палива (газодизелі) (рис. 1.23).

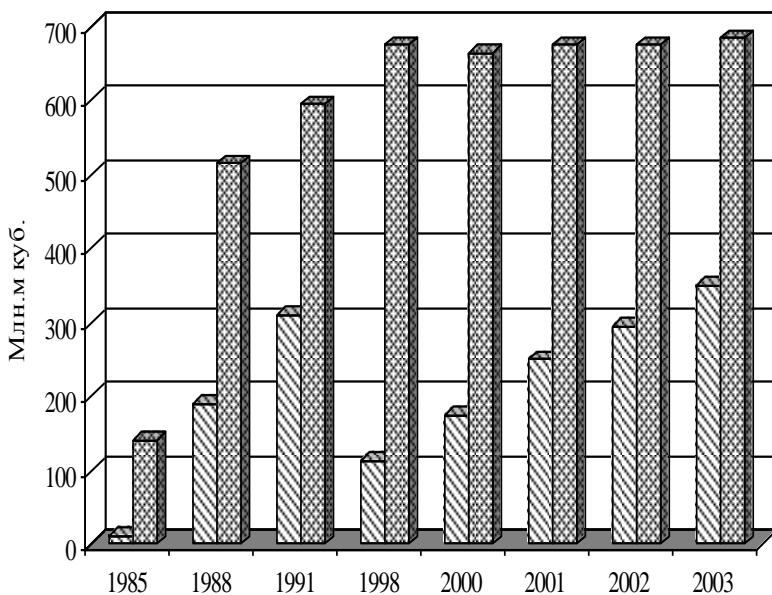


Рис.1.22. Динаміка розвитку мережі АГНКС в Україні

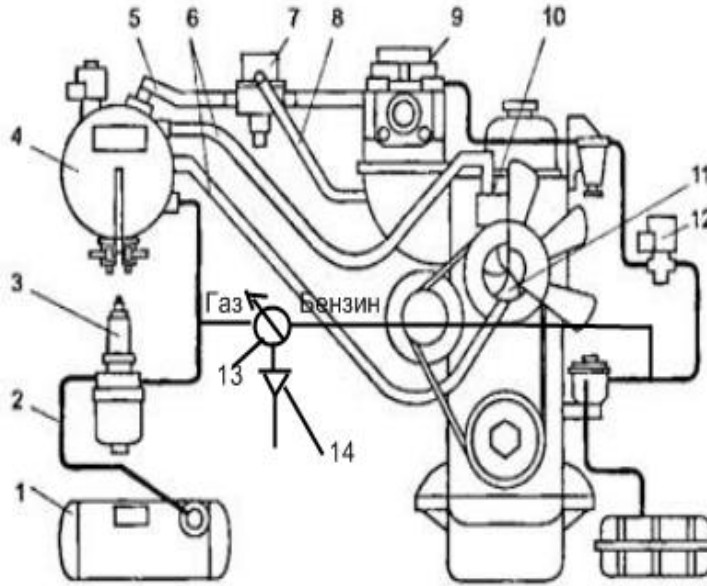


Рис. 1.23. Схема будови, підключення і функціонування комбінованої газобалонно-бензинової системи живлення двигунів: 1 – балон для скрапленого(зрідженого чи стиснутого) газу; 2 – газопровід; 3 – клапан газового фільтру (відкритий під час живлення газом і закритий під час живлення бензиною); 4 – редуктор-випаровувач; 5,6 – шланги; 7 – дозатор; 8 – вакуумний шланг; 9 – карбюратор-змішувач; 10 – термостат, з якого рідина системи охолодження подається до редуктора-випаровувача і далі до водяної помпи; 11 – водяна помпа; 12 – бензиновий клапан (відкритий під час живлення бензиною і закритий під час живлення газом); 13 – перемикач виду палива (в кабіні, панель управління); 14 – запобіжник.

10. Порівняльна характеристика властивостей газових палив та бензини наведена в табл. 1.33.

11. За техніко-економічною ефективністю використання ЗНГ у якості моторного палива значно вигідніше, ніж СПГ. Зрідження дозволяє зменшити об'єм газу майже у 600 разів, що дає можливість (у порівнянні із стисканням газу) зменшити масу системи зберігання газу на авті у 3-4 рази, а об'єм – у 1,5-3 рази. У закритій посудині (балоні) ЗНГ утворює двофазну систему, яка складається з рідкої та парової фаз. Тиск у балоні залежить від тиску насиченої пари, який у

свою чергу залежить як від температури рідкої фази, так і від відсоткового співвідношення у ній пропану та бутану (рис. 1.24).

Таблиця 1.33

Порівняння властивостей газових палив із властивостями бензини

Властивість	Метан	Етан	Пропан	Бутан	Бензина
Молекулярна формула	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C _{8,1} H _{17,1}
Молекулярна маса	16	30	44	58	114,2
Густина рідини за температури кипіння та тиску 100 кПа, кг/м ³	416	546	584	600	735
Тепло згоряння масова, МДж/кг	45,5	47,1	45,85	45,43	48,67
Тепло згоряння об'ємна, МДж/м ³	33,8	59,94	85,63	111,59	213,18
Теоретично необхідна для згоряння кількість повітря, кг/кг	17,24	16,8	15,7	15,48	14,9
Практично необхідна для згоряння кількість повітря, м ³ /м ³	9,52	16,66	23,91	30,95	58,6
Октанове число дослідницьке (ОЧД)	115	125	110	95	92

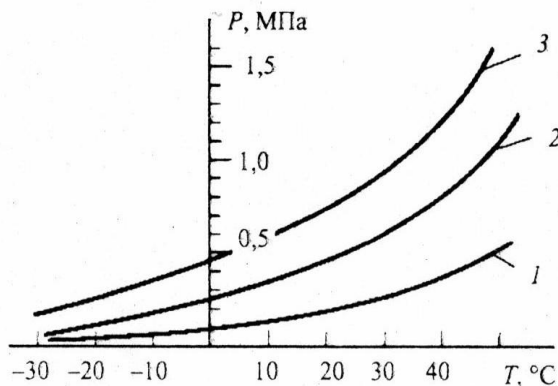


Рис. 1.24. Зміна тиску насиченої пари: 1 – 100 %-го бутану; 2 – 50 %-го пропану та 50 %-го бутану; 3 – 100 %-го пропану.

З рис. 1.24 видно, що за низьких температур оточуючого повітря ефективно використовувати ЗНГ з підвищеним вмістом пропану, тому що при цьому забезпечується надійне випаровування газу та відповідно, і холодний запуск двигуна. Крім того, достатньо високий тиск у балоні забезпечує надійну подачу газу у двигун. За високих плюсових температур навколишнього повітря ефективніше використовувати ЗНГ з меншим вмістом пропану, тому що при цьому у балоні і трубопроводах буде створюватися значний надлишковий тиск, що може вплинути на герметичність газової системи.

У табл. 1.34 наведені порівняльні характеристики паливної системи авто ЗІЛ за умови використання СПГ та ЗНГ у якості моторного палива. Так, масштабне виробництво ЗНГ призводить до: зниження: питомих капіталовкладень на 25-30 %, собівартости – на 40 %, сумарних приведених витрат на виробництво, доставку і розподіл – на 10-30 %, у порівнянні з аналогічними показниками під час виробництві СПГ.

Таблиця 1.34

Порівняльна характеристика паливної системи авто, що працює на
СПГ та ЗНГ

Показник	СПГ	ЗНГ	СПГ/ЗНГ
Запас газу	75	75	1
Місткість, л	400	175	2,3
Робочий тиск, МПа	20	0,15	130
Кількість ємностей	8	1	8
Маса, кг	740	85	9
Питома капіталоємність, кг маси/кг газу	10	1,15	9

Переобладнання вантажних авт на СПГ створює додаткові труднощі, що обумовлені збільшенням власної маси авто внаслідок встановлення важких газових балонів. За існуючих співвідношень між вантажопідйомністю та власною масою вантажного авто це

призводить до збільшення повної маси машини на 5-6 % при збереженні тієї ж вантажопідйомності, що потребує підвищення потужності двигуна при роботі на газі на 20-25 %.

12. Використання природнього газу, як моторного палива, дозволяє досягти істотного екологічного і економічного результату. В цьому контексті сформульована концепція про переведення до 2020 р. 23 % авт Старого світу на альтернативні види палива: природний газ – 10 % (23,5 млн. авт), біогаз – 8 % (18,8 млн. авт) і водень (паливні елементи) – 5 % (11,7 млн. авт) Відповідно до цих завдань сумарний обсяг споживання природнього газу автотранспортом до 2020 р. може скласти майже 47 млрд. куб. м на рік.

Використання стиснутого природнього газу (СПГ) як пального на автотранспорті є одним із перспективних шляхів для поліпшення екологічної ситуації. Перехід на стиснутий газ (у порівнянні зі звичайним рідким паливом) дозволяє значно зменшити викиди основних забруднюючих речовин, таких як: оксидів вуглецю – в 5-10 разів, вуглеводнів – в 3 рази, оксидів азоту – в 1,5-2,5 рази.

13. Сьогодні головним мотивом переведення автотранспорту на газ стала необхідність підтримки енергетичної безпеки Європи. Залишається тільки один вихід – диверсифікувати свій паливо-енергетичний баланс у бік максимально можливого заміщення нафти іншими енергоносіями і з нових джерел. Беззаперечним варіантом при цьому є газ.

14. Отже, основними перевагами альтернативного газуватого палива перед традиційним є наступні:

1) З точки зору економічного чинника газове паливо майже вдвічі дешевше від бензини, незважаючи на те, що витрата газу вища від витрат традиційного палива (у міських умовах на 15 %; на замських дорогах на 10 %). Особлива відчутна економія під час значних пробігів авто. Витрати на газове паливо в цілому можуть знижуватися на 40-50 %.

2) **Антидетонаційна стійкість.** Октанове число зріджених нафтових вуглеводневих газів – 103-105, що практично не припускає детонації.

3) **Відсутність шкідливих домішок.** Газ не містить шкідливих домішок (сполук Плюмбуму та Сульфуру), які на хімічному рівні руйнують деталі камери згорання, каталітичний нейтралізатор і лямбда-зонд.

4) **Стабільність агрегатного стану.** Газ надходить у двигун авто у газуватій фазі, не змиває масляну плівку зі стінок циліндрів і не розріджує змашувальну оливу в картері.

5) **Швидкість горіння суміші.** Газ горить повільніше від бензини, знижуючи навантаження на циліндропоршневу групу, двигун працює «м'якше» і тихіше.

6) **Екологія.** Вміст шкідливих речовин у викидних газах знижується в автах з газовим обладнанням на 70 %.

7) **Безпека.** Штатна система живлення авто зазнає при цьому мінімальних переробок, зберігаючи 100 %-ну потужність.

8) **Витік газу менш пожежонебезпечний, ніж витік бензини.** Рідке паливо, випаровуючись, протягом тривалішого часу створює вибухонебезпечну суміш із повітрям. Суміш бензини з повітрям запалюється у широких межах (при нижчих і вищих концентраціях), ніж суміш газоповітряна.

9) **Сучасні газові системи оснащені комплексною системою захисту.**

10) **Балон для газу має запас міцності 2,6.**

11) **Подача газу автоматично припиняється у випадку обриву трубопроводу.**

14. У сумі ці чинники забезпечують подвійну (і більше) економію експлуатаційних витрат, продовжують термін служби двигуна на 30-40 %, оливи й свічок – у два рази, і в результаті значно знижують ремонтні витрати. До того ж газ найменше шкідливий для навколишнього середовища. До того ж, оптимізація робочого процесу двигуна, що працює на газі, дозволяє забезпечити максимальну його

потужність при збереженні показників економічності й екологічності на високому рівні.

15. Важливим є технологічний чинник, коли газобалонне обладнання фактично дублюється бензиною системою живлення, підвищуючи надійність і безпечність роботи авто (зокрема системи його живлення). До того ж, сумарний пробіг на одному заправлянні зростає вдвічі.

1.8.2. Водневе паливо та воднева енергетика

1. Водень, як перспективне паливо недалекого майбутнього, в т.ч і моторного, розглядають у більш широкому контексті цілого напрямку енергетики – так званої «водневої». **Воднева енергетика** – використання водню як носія енергії, за допомогою якого людство може вирішити комплексно кризові проблеми ресурсо- і енергозабезпечення і заощадження, а також проблеми екологічної безпеки довкілля і людини. Становлення і розвиток водневої енергетики пов'язані з поетапним вирішенням низки питань, зокрема розроблення:

1) методів і технологій одержання водню із води (H_2O) та іншої природної сировини (CH_4 , вугілля тощо);

2) технологій зберігання його в газуватому чи зрідженому (скрапленому) станах, або у вигляді хімічних сполук специфічної будови, з яких легко можна регенерувати H_2 наприклад, гідридів s-металів, або з металовидних гідридів деяких d-металів (з адсорбованого певними металами стану) тощо;

3) способів транспортування H_2 до споживачів, в т.ч. і до автодвигунів як моторного палива.

Науково-технічні основи водневої енергетики знаходяться на етапі широких досліджень, розробок і початкового розвитку. Вибір водню як енергоносія обумовлений низкою суттєвих переваг над традиційними (особливо рідкими і газуватими) паливами, головні з яких є такі:

1) ресурсно-сировинна необмеженість особливо з огляду на основну сировину – воду (в гідросфері – $1,39 \cdot 10^{18}$ т);

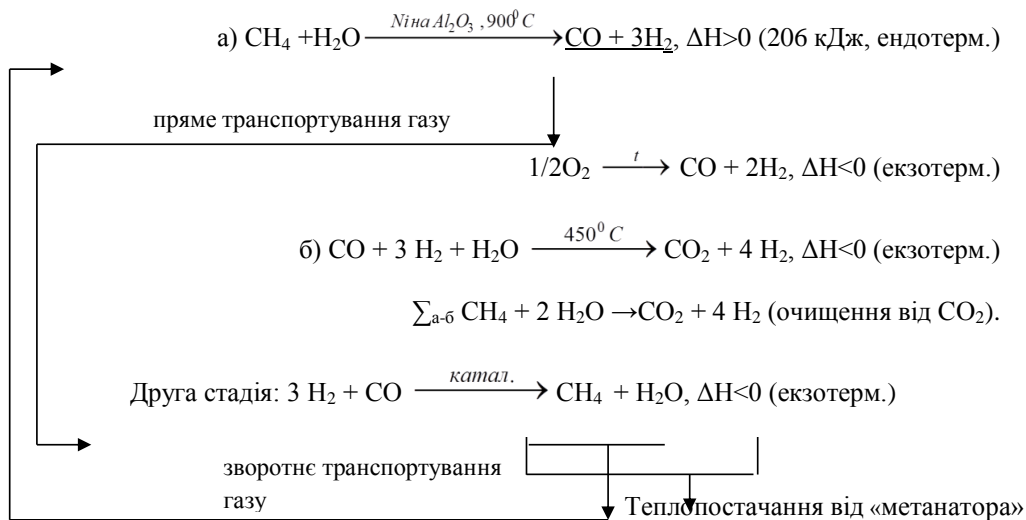
2) найвища екологічна безпека як на етапі одержання H_2 , так і на етапі його використання (H_2O як сировина, так і кінцевий продукт споживання чи редокс-реакцій на електродах воднево-кисневого елементу);

3) виключно високою є ентальпія спалювання $\Delta H_{спал.}^0$, яка дорівнює $-143,06$ МДж/кг, тоді як для умовного вуглеводневого палива лише $-29,3$ МДж/кг;

4) висока теплотворність і низька вартість;

5) необмеженість можливостей використання: а) як напівсировини в хімічній і металургійній галузях; б) як компонент композиційних палив в авіації, космонавтиці, ракетно-реактивній техніці, а в останні роки і як додаток (компонент) моторних палив.

2. Перспективним є використання H_2 для передавання енергії так званим «трансфертним» хімічним способом, сутність якого відображає така схема реакцій за двома стадіями:

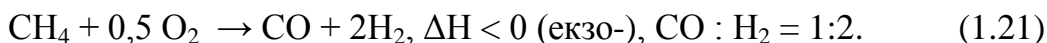
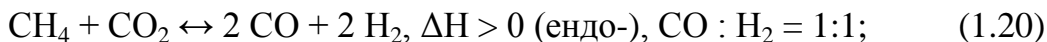
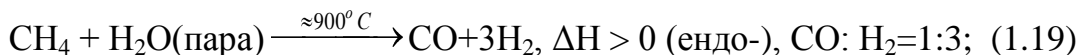


Перша стадія – каталітична конверсія природнього газу водяною парою за двома етапами: а) конверсія власне метану (CH_4); б) конверсія монооксиду карбону (CO) в суміші $CO + 3 H_2$. Тоді як друга стадія є зворотнім екзотермічним процесом – джерелом теплопостачання.

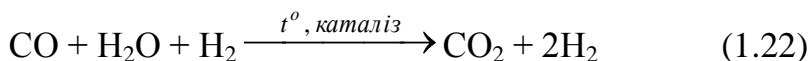
3. Способи одержання водню

3.1. Удосконалені традиційні методи:

1) *Каталітична конверсія CH_4* водяною парою, вуглекислим газом чи киснем відповідно до рівнянь реакцій:



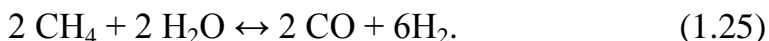
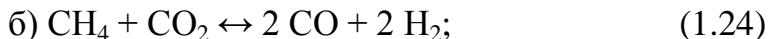
3.2. *Одержують газову суміш $\text{CO} + \text{H}_2$* – так званий «синтез-газ» як проміжний продукт нафтохімічного синтезу. Можливий ще один етап процесу, а саме конверсія CO (в складі суміші $\text{CO} + \text{H}_2$) водяною парою, наприклад, за рівнянням:



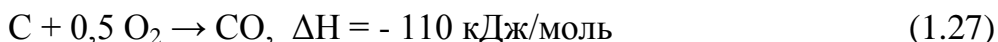
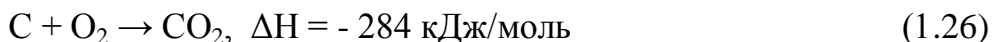
з наступним виділенням чистого H_2 .

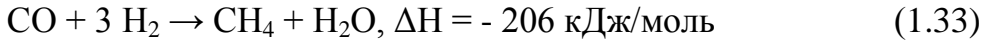
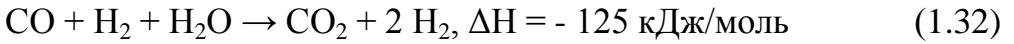
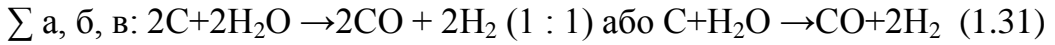
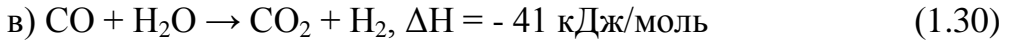
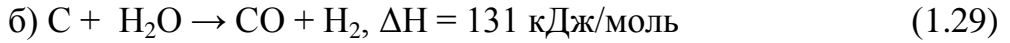
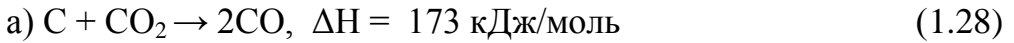
Така конверсія здійснюється у «киплячому» шарі ($\sim 1100^\circ \text{C}$) каталізатора, а тепло підводиться від високотемпературного, газоохолоджуваного ядерного реактора (ат-ВТГР). Переваги цього методу очевидні: в десятки разів зростає об'ємна швидкість процесу, знижується на 150°C температура, на 25 % знижуються витрати тощо.

Ще одним варіантом конверсії є часткове окиснення CH_4 з метою: а) підігріву вихідних реагентів за рахунок екзотермічної реакції $\Delta H_{\text{сп}} \ll 0$; б) використання попередньо нагрітих реагентів (тобто CO_2 і H_2O) у перебігу наступної конверсії CH_4 :



3.3. *Газифікація вугілля як неповне* окиснення вуглецю (карбону) такими окисниками як: O_2 реакції (1.26) і (1.27); CO_2 (1.28) та водяною парою (1.29) і (1.30) у спеціальних апаратах-газогенераторах:



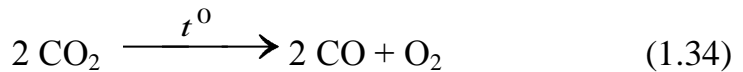


На практиці процес окиснення реалізують паро-повітряною або, частіше паро-кисневою сумішами і одержують так званий генераторний газ (суміш $\text{CO} + \text{H}_2$), з якого можна виділяти чистий водень за реакціями (1.29) - (1.32).

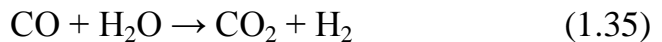
3.4 Електроліз H_2O (традиційний метод – надзвичайно неефективний) за умов водно-лужного електроліту під тиском 3 МПа з використанням «нічної» електроенергії від ядерного реактора, витрати $W = 4,5 \text{ кВт-год}$ на 1 м^3 , $U = 1,7-2,0 \text{ В}$ на комірці, густина струму $i = 4-5 \text{ кА/м}^2$.

1.8.3. Нові інноваційні методи одержання водню

1. Плазмохімічні методи, зокрема двостадійний вуглекислотний цикл: а) дисоціація CO_2 :



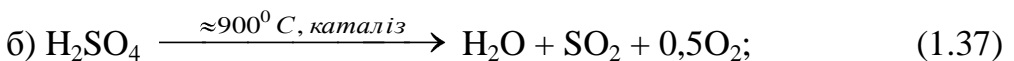
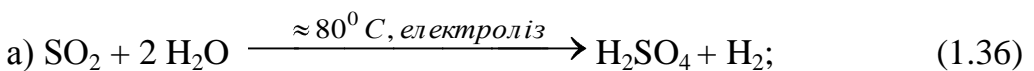
в плазмотроні з енергетичною ефективністю 75-80 %; б) конверсія CO водяним паром:



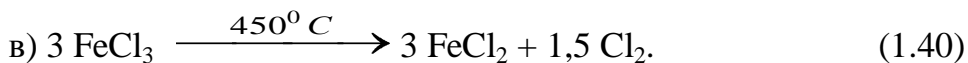
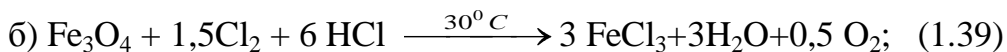
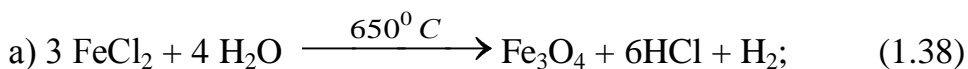
з поверненням CO_2 в цикл.

2. Термохімічні методи як сукупність послідовних хімічних реакцій, які супроводжуються розкладанням водневмісної сировини (наприклад H_2O) за більш низької температури, яка необхідна для термічної дисоціації, тоді як за $2480 \text{ }^\circ\text{C}$ ступінь термічної дисоціації складає лише 11,1 %. Серед цих методів слід відмітити:

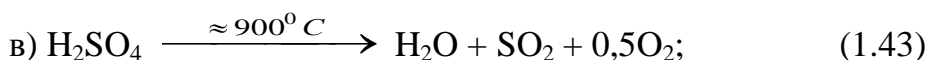
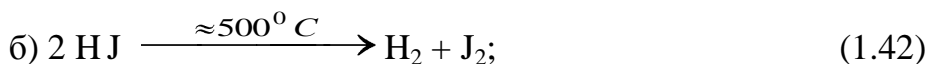
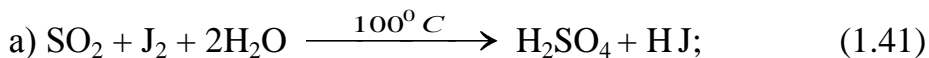
1) *Сульфуроокислотний*:



2) Ферумо-хромний:



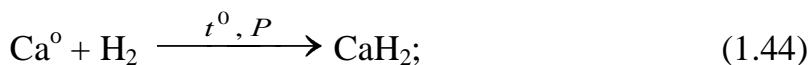
3) Йодно-сірковмісний:



3. Радіоліз води і інших гідрогенвмісних сполук під дією жорсткого « γ » чи нейтронного опромінення біля ядерних реакторів.

4. Із гідридів металів MeH та інтерметалідів Me^oxH_2 .
Метод передбачає дві стадії:

1. *Одержання твердих проміжних носіїв водню:* а) гідридів активних металів (Na, Ca):



б) інтерметалідів деяких d -металів (Ti, Fe, Ni, V) як продуктів фізико-хімічної адсорбції водню під певним тиском (1 г інтерметаліда може поглинати до 400-500 см³ H₂).

2. *Генерування водню:* а) із гідридів шляхом їх взаємодії з водою:



б) десорбцією із інтерметалідів шляхом підігрівання порошків до 150-200 °С у спеціальних гідридних баках, наприклад, випускними газами двигуна.

1.9. Присадки та додатки до моторних палив

1. Розвиток паливної галузі взагалі і паливного матеріалознавства автомобільної і авіаційної техніки зокрема тісно пов'язаний із проблемою покращення якості бензинів, дизельних та авіаційних палив. Цю завжди актуальну проблему, яка постає перманентно перед галуззю, пропонується вирішувати за двома

окресленими напрямками розроблення якісних нових і ефективного використання традиційних продуктів необхідного і поновлювального асортименту, зокрема:

1) спеціальних за складом і будовою речовин і сполук – так званих присадок (до 0,5 % мас.) та додатків (до 2 % мас.), які, виявляючи цілеспрямовані функціональні властивості, покращують експлуатаційні показники палив;

2) нових, синтетичного чи біосинтетичного походження сполук – потенційних палив як компонентів (більше 2 % мас.) для створення найсучаснішого типу палив – композиційних, які одержують компаундуванням традиційних (мінеральних чи (і) синтетичних) та нових паливних компонентів та відповідних присадок і (чи) додатків, або цілий пакет їх.

Виключно важливими питаннями даної проблеми є урахування: а) енерго- і ресурсозберігаючих аспектів; б) екологічної безпеки для довкілля та людини присадок, додатків і всіх можливих компонентів; в) техніко-економічних переваг і доцільності відбирання окремих складників композиційних палив.

Саме тому присадки та добавки до палив, враховуючи їх важливість, є однією з найбільш розробляємих напрямків хімотології.

2. Асортимент присадок та додатків до палив включає більш тридцять типів. Прийнято вважати, що присадки додають до палива у концентрації до 0,5 %, а добавки 0,5-2,0 %. В основу класифікації присадок та добавок до моторних палив покладено їх функціональне призначення (табл. 1.35).

Таблиця 1.35

Основні типи присадок і додатків до моторних палив

Тип присадок чи додатків	Тип палива	Концентрація, %	Активний компонент	Принцип дії
Присадки, що підвищують хімічну, фізичну та біологічну стабільність				
Антиоксиданти	Бензини, дизельні та реактивні палива	0,005-0,03	Екрановані феноли; N, N – діалкілпарафенілендіаміни	Інгібують радикально-ланцюгове окислення вуглеводнів

Продовження табл. 1.35

Деактиватори металів	Теж саме	0,001-0,01	Біс-саліциліден-алкілен-діаміни	Інгібують окиснювальну дію міді, заліза та інших металів
Стабілізатори	Дизельні та реактивні палива	0,01-0,05	Композиції антиоксидантів, деактиваторів металів, нейтралізуючих агентів та диспергаторів	Запобігають смола-та осадкоутворенню внаслідок окиснення та інших реакцій ущільнення
Екрануючи	Дизельні палива	0,01-0,05	Поліалкіл-метакрилати та їх кополімери	Сприяють напрямленому окисненню вуглеводнів з утворенням паливорозчинних продуктів
Киснепоглинаючі	Реактивні палива	0,005-0,01	Гідразин (H_2N-NH_2)	Поглинають кисень, який розчинний у паливі з утворенням неактивних продуктів окиснення
Газовитискаючі	Реактивні палива	0,005-0,01	Азо-дізобутиро-нітрил, бікарбонат амонію	Розкладається з виділенням нейтральних газів (азоту, вуглекислого газу), які витісняють з палива кисень
Знижують випаровування	Бензини	0,001-0,01	Поліалкіл-силоксани, четвертинні солі амонію та інші поверхнево-активні речовини (ПАР)	Утворюють міцну адсорбційну плівку на поверхні бензини, яка запобігає його випаровуванню
Стабілізатори паливних композицій	Палива, які містять спирти та емульсовану воду	0,1-0,5	Аліфатичні спирти, ПАР різної будови	Запобігають розшаруванню паливно-спиртових сумішей, підвищують стабільність водопаливних емульсій

Продовження табл. 1.35

Дисперсанти	Мазути	0,1-0,3	ПАР, алкіл-нафталіни	Запобігають розшаруванню залишкових палив та утворенню донних відкладень в ємностях
Коагулюючі (Коагулянти)	Всі види палив	0,01-0,1	ПАР	Прискорюють коагуляцію забруднень. Потребують наступного відстоювання та фільтрування
Біоциди	Всі види палив	0,0001-0,005	Целозольви. Сполуки ніколу, міді, інших металів, гетероциклічні сполуки	Запобігають біокорозії паливних баків та забрудненню палив продуктами життєдіяльності організмів
Модифікатори спалахування				
Антидетонатори	Бензини	0,01-0,1	Металоорганічні сполуки Плюмбуму, Феруму та Мангану; 1-2 N-метиланілін	Запобігають передчасному спалахуванню бензини у двигунах з примусовим спалахуванням
«Витискувачі» металів (спільно з антидетонаторами)	Бензини	0,01-0,05	Галогеновуглеводні. Сполуки Фосфору та Бору.	Запобігають відкладенню металів на свічках та інших деталях двигуна за рахунок утворення легких сполук
Промотори спалахування	Дизельні палива	0,1-1,0	Алкілнітрати, пероксиди	Підвищують цетанове число за рахунок зниження температури спалаху
Модифікатори горіння				

Продовження табл. 1.35

Антинагарні	Дизельні палива	0,05-0,01	Термостійкі ПАР у поєднанні з модифікаторами нагару (кисневоємні сполуки)	Видаляють нагар з камери згоряння, запобігають закоксуванню поршневих кілець
Антидимні	Дизельні палива	0,05-0,2	Теплорозчинні сполуки Барію, Феруму та інших металів	Прискорюють вигорання згури на останніх стадіях процесу горіння
Антизгурні	Дизельні палива	0,001-0,05	Паливорозчинні сполуки Феруму, Купруму та інших металів	Перешкоджають забиванню згуровихх фільтрів, знижуючи температуру вигорання згури до температури відпрацьованих газів
Ініціатори горіння (промоутери)	Бензини та дизельні палива	0,001-0,01	ПАР з добавками каталізаторів горіння – сполук металів	Інтенсифікують (прискорюють) процес горіння палива
Каталізатори горіння	Мазути	0,1-0,2	Сполуки Феруму, ніколу та інших металів, які легко йонізуються, з добавками ПАР	Полегшують сумішоутворення та прискорюють горіння залишкових палив
Миючі				
Очищувачі карбюратора	Бензини	0,005-0,05	Аміно-аміди	Видаляють забруднення із поверхні затулки карбюратора
Очищувачі впускної системи	Бензини	0,05-0,1	Полібутенаміни, поліефіраміни	Запобігають відкладенням на поверхні впускних клапанів з безпосереднім вприскуванням бензини

Продовження табл. 1.35

Очищувачі камери згоряння	Бензини та дизельні палива	0,05-0,1	Основи Манніха алкілфеноли, сукциніміди	Запобігають утворенню нагару у камері згоряння, знижуючи показникові вимоги до октанового числа
Присадки, що сприяють ефективній експлуатації палив за низьких температур				
Депресорні	Дизельні та важкі (залишкові) палива	0,001-0,1	Кополімери олефінів з вінілацетатом, поліакрилати	Запобігають зростанню кристалів парафінів з утворенням просторових структур
Диспергатори парафінів	Дизельні палива	0,01-0,1	Азотмісткі ПАР різної будови	Диспергують парафіни, запобігаючи початку їх кристалоутворення
Антиобледені лювальні, (Антиобмерзальні)	Бензини та дизельні палива	0,01-0,05	ПАР різного складу, компоненти миючих присадок	Запобігають обмерзанню паливної апаратури, утворюючи на поверхні захисну плівку
Антиводокристалізуючі	Бензини, дизельні та реактивні палива	0,5-2,0	Спирти, целозольви	Утворюють низькозамерзаючі суміші з водою, яка розчинна у паливі
Модифікатори тертя				
Протизносні	Бензини, дизельні та реактивні палива	0,01-0,1	Карбонові кислоти, зокрема ВЖК	Утворюють на поверхні тертя плівку, що захищає від зношування

Продовження табл. 1.35

Антифрикційні	Бензини та дизельні палива	0,01-0,5	Сполуки молібдену, ПАР	Підвищують механічний ККД двигуна за рахунок зниження втрати на тертя
Припрацювальні	Дизельні палива	0,05-0,2	Сполуки Алюмінію, Хрому та інших металів, продукти згоряння яких виявляють абразивну та поліруючу дію	Прискорюють обкатку поверхонь двигуна та паливної апаратури
Маркуючі				
Барвники	Бензини та дизельні палива	0,0005-0,001	Паливорозчинні пігменти типу фталоціанинів, азосполук, похідних антрахінону	Свідчать про наявність у бензині свинцю або підвищеному вмісті сульфуру у дизельних паливах
Антикорозійні				
Антиіржавні	Усі види палив	0,005-0,05	Похідні алкєнілянтарного ангїдриду, деякі ПАР	Зменшують електрохімічну корозію металів на межі розділу фаз системи «паливо-повітря»
Уповільнювачі низькотемпературної корозії	Залишкові палива	0,01-0,2	Основні сполуки Магнію, Барію та інших металів	Уповільнюють корозію металу кислотними продуктами згоряння, нейтралізуючи сірчаний ангїдрид та підвищуючи точку роси
Уповільнювачі високо температурної корозії	Залишкові палива	0,01-0,2	Основні сполуки Магнію	Підвищують температуру плавлення золи

Продовження табл. 1.35

Підвищуючи безпеку використання				
Антистатичні	Реактивні палива	0,00005-0,0005	Композиції ПАР з солями металів (хрому)	Знижують пожежну безпеку під час роботи з паливом за рахунок зменшення статичної електрики
Одоранти	Бензини та дизельні палива	0,0001-0,001	Похідні терпенів, етерні олії	Надають паливам приємний запах
Обридливальні	Бензини та дизельні палива	0,0001-0,001	Сполуки з дуже неприємним запахом	Надають паливам неприємний запах з метою запобігання використанню не за призначенням
Дезодоранти	Бензини та дизельні палива	0,0001-0,001	Етерні олії	Маскують неприємний запах компонентів палив
Протитуманні	Реактивні палива	0,005-2,0	Атактичний поліпропілен	Утворюють міцну структуру, яка запобігає утворенню пожежонебезпечного туману під час аварії літака
Модифікатори поверхнево-активних властивостей				
Емульгатори	Водопаливні емульсії	0,01-1,0	Композиції ПАР	Збільшують стабільність емульсійних палив
Деемульгатори	Дизельні та залишкові палива	0,005-0,01	Оксіетильовані спирти, кислоти, аміни та деякі ПАР	Прискорюють відділення води від палива з наступним відстоюванням і розділенням
Підвищувачі текучості	Всі види палив	0,0001-0,001	Лінійні поліолефіни	Зменшують витрати енергії на перекачування палива за рахунок підтримування ламінарного режиму потоку
Антипінні	Бензини та середньодистильтні палива	0,0001-0,001	Полісилоксани та деякі ПАР	Зменшують спінювання палива при наливанні, транспортуванні.

3. Самі відомі присадки – антидетонатори, які призначені для покращення процесів згоряння палив та корегування їх октанового числа (ОЧ). Відомі два методи боротьби з детонацією моторного палива: 1) зміна складу палива, що складно і вартісно; 2) підбір присадок, які руйнують вибухонебезпечні продукти горіння. Серед таких присадок, що одержали назву антидетонатори, найбільше розповсюдження одержав тетраетилсвинець (ТЕС), який нині заборонений до використання у більшості країн світу. Але відомо три присадки, які розроблені на основі ТЕС: Р-9, П-2 та І-ТС (табл. 1.36).

Бензина, що містить ТЕС, відноситься до 2 класу небезпеки та є отруйним в першу чергу тому, що сполуки Плюмбуму (Pb^{+2} , Pb^{+4}) є нервовими отрутами та викликають у людей розсіяний склероз.

Ефективність використання ТЕС для еталонних паливних сумішей та для бензинів різного походження проілюстрована на рис. 1.25 та рис. 1.26.

Таблиця 1.36

Склади етильованих рідин (ГОСТ 988) як антидетонаторів

Компонент	Вміст, %		
	Р-9	П-2	І-ТС
ТЕС, не менше	54	55	58
Етилбромід, не менше	33	-	-
Дібромпропан, не менше	-	34,4	36
α -Хлорнафталін	$6,8 \pm 0,5$	$5,5 \pm 0,5$	-
ПОДФА	0,002	0,002	0,002
Барвник	0,04	0,04	0,04
Розріджувач	до 100	до 100	до 100

Заборона ТЕС з екологічної і санітарно-гігієнічної точок зору створила немало проблем. Собівартість бензинів зростає, оскільки будь-який інший спосіб підвищення октанового числа (ОЧ) дорожчий, ніж використання ТЕС, а об'єм виробництва альтернативних антидетонаторів нині є недостатнім, внаслідок чого

ОЧ неетильованих бензинів більшості європейських країн знизилась до критичного рівня.

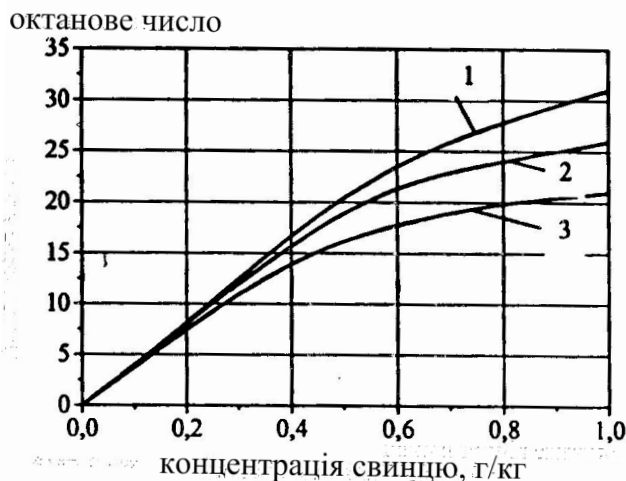


Рис. 1.25. Залежність детонаційної стійкості еталонних бензинових сумішей (суміш ізооктану та н-гептану, % об.) від концентрації свинцю: 1 – 40 : 60; 2 – 50 : 50; 3 – 60 : 40.

4. У наш час розробка антидетонаторів ведеться за двома напрямками. Перший передбачає пошук нових нетоксичних металомістких антидетонаторів, другий (головний) – модифікація складу бензинів шляхом додавання ароматичних амінів, алкілатів та киснемістких сполук. Перевірена антидетонаційна ефективність багатьох металів. Широко досліджувалися сполуки Мангану [циклопентадієніл-трилкарбоніл-манган (ЦТМ) та метилциклопентадієніл-трилкарбоніл-манган (МЦТМ)], які за своєю ефективністю навіть перевершували ТЕС. Проте надії на ці сполуки, як функціонально ефективні і екологічно безпечні, не збулись тому, що, як показала практика їх використання: а) розчин ЦТМ виявився досить нестабільним, а продукти розпаду МЦТМ виявилися отрутою для каталізаторів очищення випусних газів. Багаточисельні дорожні випробовування на сучасних авто показали, що детонаційна стійкість

бензинів із МЦТМ в умовах експлуатації більше відповідає ОЧд, ніж за ОЧм (табл. 1.37).

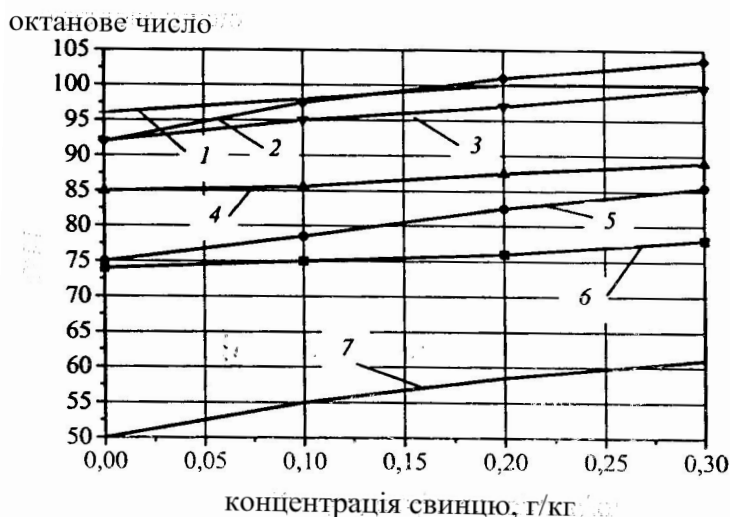


Рис. 1.26. Залежність детонаційної стійкості бензинів різного походження, ізопентана та алкілату від концентрації свинцю: 1 – бензина каталітичного риформінгу; 2 – ізопентан; 3 – алкілат; 4 – бензина каталітичного крекінгу; 5 – бензина гідрокрекінгу; 6 – бензина термічного крекінгу; 7 – прямогонна бензина.

Ефективність алкоксиметилпохідних ЦТМ залежно від складу алкоксигруп знижується у такому порядку:



Але деякі з цих сполук, наприклад метокси-метилпохідне, за ефективністю перевищує ЦТМ (рис. 1.27).

Антидетонаційна ефективність ацетил-трифторциклопентадієніл-трикарбонілмангану (АТФ-ЦТМ) у композиції ізооктану з н-гептаном у середньому перевищує ефективність ЦТМ (ОЧ на 2-3 одиниці). При цьому для однакового приросту ОЧ бензини марки А-72 необхідно вводити АТФ-ЦТМ у два рази менше мангану, ніж у бензині з ЦТМ (рис. 1.28). Як видно з рис. 1.28,

антидетонаційна ефективність АТФ-ЦТМ при оцінці його вмісту у грамах металу більше, ніж для ЦТМ.

Таблиця 1.37

Ефективність ТЕС та МЦТМ під час сумісному введенні до різних бензинів

ТЕС, мг/л	МЦТМ, г/л	ОЧ _д	ОЧ _м	ДОЧ за <i>n</i> [об./хв.]				
				1500	2000	2500	3000	середнє
Бензина А								
0	0	90,7	73,5	90,1	90,6	90,8	89,9	90,4
0	0,066	94,4	82,4	93,2	93,5	93,8	92,2	93,2
0	0,132	95,7	83,3	94,5	95,0	94,4	93,2	94,3
0	0,264	97,3	83,7	95,5	96,5	95,9	94,9	95,7
0	0,528	99,2	85,0	97,4	98,0	97,6	96,8	97,5
0,792	0	98,0	85,2	96,0	96,8	96,2	95,0	96,0
0,792	0,026	98,8	86,0	94,9	97,6	97,4	96,5	97,0
0,792	0,066	98,9	86,2	99,6	97,6	97,3	96,5	97,0
0,792	0,132	99,4	86,5	97,3	97,7	97,6	96,8	97,3
0,792	0,264	100,0	87,0	97,3	97,9	97,6	96,7	97,4
Бензина Б								
0	0	90,6	83,0	88,3	89,6	89,9	89,7	89,4
0	0,066	94,1	84,6	89,8	92,5	93,7	98,3	92,3
0	0,132	95,7	85,3	92,9	94,2	95,4	94,8	94,3
0	0,264	97,7	86,5	94,8	96,4	97,8	97,0	96,5
0	0,528	99,6	88,2	97,0	98,9	99,4	99,0	98,6
0,792	0	99,0	90,7	97,1	99,1	99,4	99,5	98,8
0,792	0,026	99,3	90,6	96,4	99,0	99,9	99,7	98,8
0,792	0,066	99,5	91,0	97,5	99,9	100,6	100,4	99,6
0,792	0,132	99,7	91,0	96,8	99,4	100,3	99,8	99,1
0,792	0,264	100,8	91,3	97,9	100,0	100,8	99,9	99,7

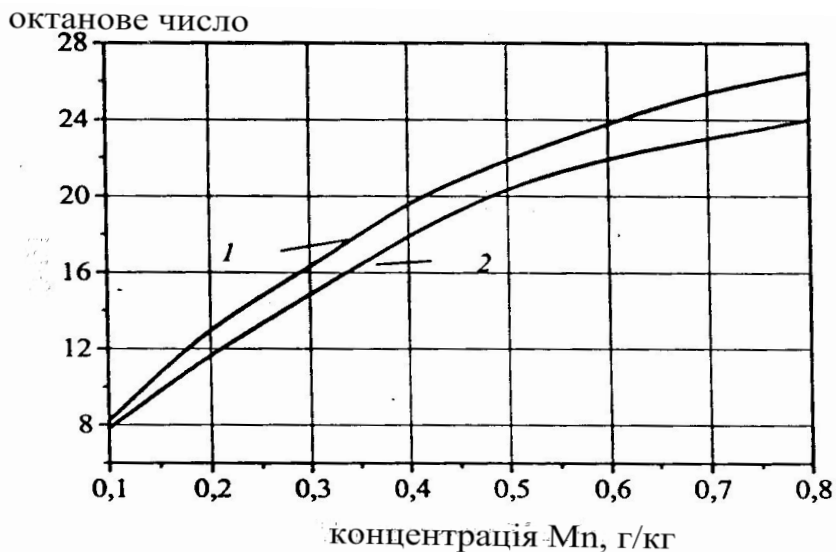


Рис. 1.27. Антидетонаційна ефективність ЦТМ та його метокси-метилпохідного (паливо містить 60 % ізооктану та 40 % *n*-гептану):



В Україні виготовляються та допущені до використання поліфункціональні присадки, що представляють складну суміш сполук Мангану і суміші парафінових та нафтових вуглеводнів (ТУ 30218597.001 «Присадки поліфункціональні «Екооктан». Технічні умови»).

5. У наш час в якості антидетонаторів досліджені також пентакарбоніл Феруму, дицикло-пентадієніл-залізо, чи фєроцен та діізобутиленовий комплекс пентакарбоніла заліза. Серед сполук заліза розповсюджений фєроцен, що належить до групи сєндвічєвидних елементорганічних сполук перехідних металів. Антидетонаційна ефективність фєроцену та його похідних представлена на рис. 1.29.

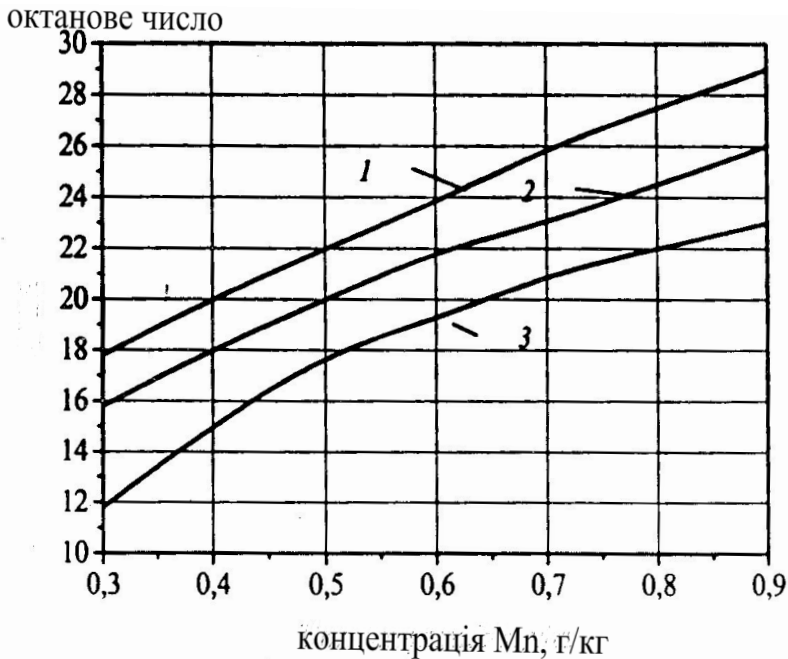


Рис. 1.28. Антидетонаційна ефективність АТФ-ЦТМ (паливо складається з 60% ізооктану та 40% *n*-пентану): 1 – АТФЦТМ; 2 – ЦТМ; 3 – ТЕС.

Фероцен та його похідні одержали допуск до застосування у складі бензинів усіх марок у концентрації, яка відповідає вмісту Феруму не більше 37 мг/л. Технічний фероцен випускається за ТУ 6-02-964 із вмістом Феруму у ньому – 29,5-30,1%. Антидетонаційна ефективність фероцену вища, ніж ефективність карбонілу заліза у припустимих концентраціях їх використання (рис. 1.30). В Україні виготовляються та допущені до використання ферумвмісні багатофункціональні добавки «Стандарт».

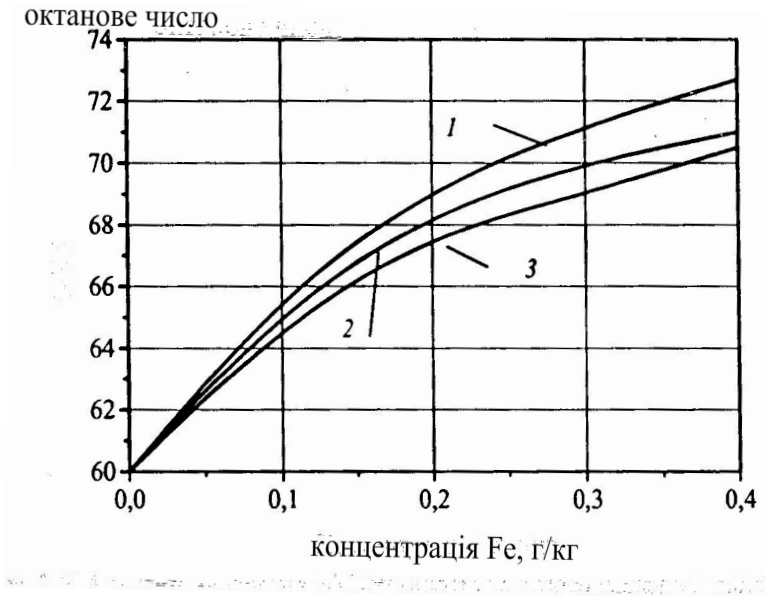


Рис. 1.29. Антидетонаційна ефективність ферумвмісних присадок:
1 – фероцен; 2 – діетил-фероцен; 3 – дипропіл-фероцен.



Рис. 1.30. Залежність детонаційної стійкості прямогонної бензини від концентрації присадки: 1 – фероцен + 0,5 % мас. монометил-аніліну;
2 – $\text{Fe}(\text{CO})_5$ + 0,5 % мас. монометил-аніліну.

РОЗДІЛ 2

Альтернативні палива

2.1. Сучасний стан та поступ розвитку альтернативних палив

1. Уповільнення науково-технічного прогресу суспільства обумовлене, у першу чергу, одною із самих серйозних і всеохоплюючих криз світової економіки – кризою енергоносіїв і сировинно-ресурсних матеріалів, яка тісно пов'язана з комплексом виробничих, економічних і екологічних проблем, зокрема в паливно-мастильній (ПМ) галузі. Серед всього комплексу галузевих проблем слід виділити найбільш актуальні і нагальні:

а) розширення сировинної бази, в першу чергу, за рахунок поновлюваних джерел;

б) розроблення інноваційних ресурсо- і енерго-зберігаючих технологій перероблення сировини на нові продукти і матеріали з визначеними функціональними властивостями (тобто вирішувати ще і проблему створення нових матеріалів);

в) пошук раціональних та ефективних напрямків і методів використання нових матеріалів;

г) досягнення більш високого рівня екологічної безпеки.

2. Зусиллями світової науково-технічної, виробничої і економічної спільноти галузі ПМ матеріалів у вирішенні даної комплексної проблеми за останні 25-30 років сформована своєрідна підгалузь альтернативних ресурсних джерел, як сировинних, так і одержуваних з них енергоносіїв. Сучасний стан і тенденції науково-технічного розвитку цієї підгалузі характеризуються певними досягненнями за визначеними найбільш актуальними напрямками:

а) *перероблення технічних олій* (а саме ріпакової, соєвої, рицинової, пальмової тощо) на естерні біопалива як компоненти сучасних композиційних палив: бензинових, дизельних, реактивних, котельних тощо;

б) *перероблення поліцукридної біосировини* (клітковинної, крохмалистої, цукристої тощо) біотехнічними технологіями на спирти і розвиток на їх основі спиртової енергетики, зокрема виробництво і використання біоетанола та біобутанола;

в) *виробництво біоприсадок* широкого асортименту до композиційних палив, створених на основі традиційних і нових альтернативних, зокрема промоутерів спалювання, мийних, депресорних, співрозчиняючих тощо все більш ефективних і екологічно безпечніших (за показниками біорозкладу);

г) *виробництво із природньої сировини (вугілля, природного газу тощо) напівсинтетичного і синтетичного палив типу авіагасу, реактивних палив* (наприклад, Jet A-1) та суміші синтетичного гасу із сучасними традиційними паливами;

г) *розвиток водневої енергетики*, який спирається на розроблення нових, більш ефективних способів одержання водню (зокрема способом «транспортних реакцій») та методів його раціонального використання, зокрема додавання його до бензинів, до природного та до скрапленого супутнього (нафтового) газів.

3. Крім того, вже розроблені та упроваджені у виробництво методи і технології характеризуються певними недоліками, деякі з них заслуговують особливої уваги. Наприклад, давно відомі технології перероблення технічних олій, зокрема ріпакової на біопаливо-метилові чи етилові естери вищих жирних кислот (ВЖК) за методом їх алкоголізу (так званими метанолізом – етанолізом) є досить енерговитратними – близько 100-200 кВт-год./т біопалива. Техніко-економічні показники виробництва біопалива та досягнення його якості залежать від багатьох чинників, зокрема від типу сировини, активності каталізатора, від ступінчастості термобаричного процесу та його тривалості (в межах 70-80 год. за технологічний цикл). Фізико-хімічні властивості біопалива визначаються значною мірою досконалістю технології і можуть відхилятися від вимог європейського стандарту EN 14214.

4. Досить чисті біопалива, як естери ВЖК рекомендовано використовувати як біокомпоненти композиційних палив (в межах 10-25 % об. біопалив) на основі мінеральних дизельних палив. Таке використання є чинником ресурсозаощадження і підвищення біорозкладаємості палив.

5. Добре очищені інші естери ВЖК від олій, наприклад, *ізо*-бутилові, 2-етил-гексилі, *ізо*-амілові, а також їх суміші з метиловими чи етиловими естерами (в межах 25-50 % об.) – як біокомпоненти композиційних реактивних палив (в межах 5-15 % об. біопалив) на основі мінеральних палив (наприклад, РТ, ТС-1).

6. Технічні біопалива (після простого одноетапного відділення розчину надлишкових відповідних спиртів та вторинного гліцерину) рекомендується використовувати в сумішах 1 : 1 з мазутом як котельне паливо.

7. Удосконалення технологій виробництва біопалив із олій досягаються в основному за рахунок створення більш досконалих і ефективних реакторних установок і зокрема реакторів безперервної дії. Одна з таких установок під назвою «Інертон» недавно створена в Інституті геохімії навколишнього середовища НАН України спільно з бельгійською компанією «Yndra Scientific SA» і пройшла успішні експлуатаційні випробування.

8. Ноу-хау технології «Іннертон» полягає у використанні специфічного «польового електромагнітного каталізатора», який у реакторі спеціальної конструкції збуджує резонансне електромагнітне поле як ініціатор фізико-хімічної реакції нового типу. В технологічному процесі у проточному режимі реактора суміш олії з метанолом чи етанолом надходить у реактор з одного його боку, легко конвертується у біопаливо протягом 8-10 с турбулентного переміщення суміші у реакторі і «сире» біопаливо з мікрокрапельками гліцерину витікає з протилежного боку реактора. Ця суміш надходить у продуктивний відстійник, де відбувається відділення водно-гліцеринової фази і її відкачування в спеціальний резервуар.

9. *Остаточне очищення біопалива здійснюється* в спеціальному апаратурному блоці очищення та фільтрування. Остаточне очищення біопалива, у т.ч. і від слідів метанолу, реалізується шляхом його пропускання через адсорбер з йоннообмінною смолою. Швидкість синтезу біопалива у такому реакторі зростає у 5-6 разів, при цьому енерговитрати у порівнянні з традиційною технологією знижуються на порядок.

10. *Серед суттєвих недоліків біопалив взагалі і для дизельних двигунів (біодизеля) зокрема слід виділити деякі несприятливі функціональні характеристики, у порівнянні з мінеральним паливом, а саме:* а) більш високі значення густини; б) нижчі значення тепла спалювання (≈ 37 МДж/кг проти ≈ 43 МДж/кг у випадку мінерального палива) тощо.

11. *Досвід експлуатації двигуна на 100 %-ному «біодизельному» паливі виявив певні недоліки і ускладнення, зокрема:* а) з одного боку, необхідність переналаштовувати роботу двигуна; б) а з іншого боку, має місце погіршення функціональних його характеристик, хоча при цьому і розв'язуються певні екологічні проблеми.

12. *Але пошук інших, більш раціональних і ефективніших напрямків використання біопалив, привів до оптимального рішення, а саме:* створення оптимізованих за функціональними показниками композиційних палив шляхом додавання біопалив та спеціальних присадок до мінеральних палив (дизельних, реактивних, котельних). У перебігу експлуатації двигунів на таких 100 %-их альтернативних паливах як біопаливо із олій (для дизельних двигунів та біо-етанол із крохмалю (для бензинових) виявлені певні недоліки і ускладнення роботи двигунів та погіршення їх функціональних характеристик.

2.2. Альтернативні композиційні палива для дизельних та авіаційних двигунів

Новітні розробки паливних матеріалів стосуються й альтернативних композиційних палив для турбінних і реактивних двигунів.

1. Композиційні палива, які містять 10-30 % об. естерних біопалив – метилових (мет-) та/або етилових (ет-) естерів вищих жирних кислот $R-C(O)-OH$, де $R \equiv C_{17}(C_{15})H_{31-35}$ (ВЖК) складу $C_{16}-C_{18}$, похідних від олій та жирів (так зване біодизельне паливо двох типів: Л – літнє; З – зимове):

а) *склад і властивості таких палив регламентується стандартом США ASTM D 7467-13 «Standart Spesification for Diesel Fuel Oil, Bsodisel Blend (B₆ to B₂₂)»;*

б) за вмістом сульфуру композиційні палива класифікуються на: Євро-3, Євро-4, Євро-5;

в) за вмістом мет- та/або ет-естерів ВЖК: В₂₀ – естерів 10-20 %; В₃₀ – естерів 20-30 %.

2. Композиційне паливо для бензинових двигунів за складом і функціональними властивостями *регламентується Національним стандартом ДСТУ «Паливо автомобільне біо-етанольне Е-85»*, яке містить 5-85 % об. біо-етанолу та інших біо-компонентів на його основі, двох сезонних типів: а) Е-85Л – літнє; б) Е85З – зимове; *за вмістом сульфуру паливо відповідає класу «Євро-4».*

Розроблені технічні умови (ТУ) на альтернативні бензини із вмістом 30-50 % об. біокомпонентів: біоетанолу, біобутанолів, біоестерів ВЖК тощо для палив типу Е-35, Е-40, Е-50.

3. Синтетичне рідке паливо (так званий «парафінистий гас» SPK), яке одержане із синтез-газу ($CO+nH_2$) за відповідним каталітичним промисловим процесом Фішера-Тропша, характеризується:

а) *певним хімічним складом і високим ступенем чистоти, на відміну від традиційних мінеральних палив;*

б) *наперед визначеними (передбачуваними) фізико-хімічними властивостями, які досягаються завдяки технології виробництва;*

в) *забезпеченістю традиційними та альтернативними джерелами синтез-газу*, зокрема такими, як вугілля, природний газ, а також «сині» водорости тощо.

Серед продуктів цього типу, які вже виробляються і випробувані в авіації, слід відмітити такі.

1) *паливо «Sasol SPK»* (офіційний документ DFF STAN 91-92, редакція б) випускається двох типів: а) повністю синтетичне авіаційне паливо; б) паливні суміші з традиційними мінеральними паливами із вмістом SPK до 50 % об., які випробувані у паливних системах Аеробусів А-380;

2) *паливні суміші складу JP-8/SPK* (з використанням двох різних сировинних джерел їх виробництва), які використані в літаках В-52, С-17 і В-1 під керівництвом Організації з цивільної авіації USAF (США);

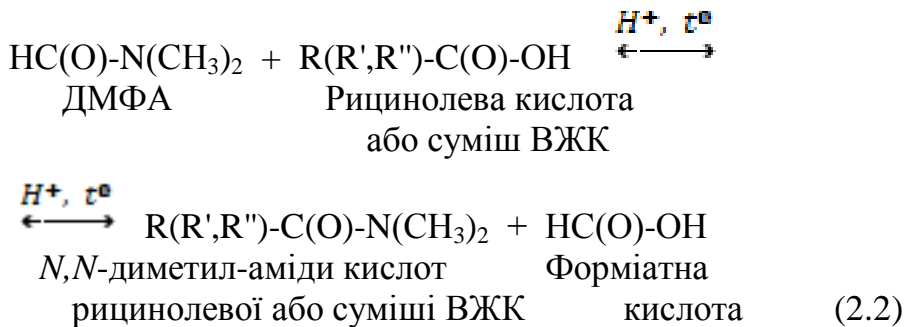
3) *USAF модифікувала стандарт палив для військової авіації MIL-DTL-83 133*, спрямувавши його на створення паливних сумішей з певним вмістом SPK;

4) *організація з питань стандартизації ASTM (США) переглядає стандарти D-1655 та CAN-CG-SB* на предмет упровадження композиційних палив;

5) *у центрі уваги діяльності Організації при Уряді США з пошуку альтернативних палив для цивільної авіації (CAAFI)* знаходяться палива із вмістом SPK, особливо в контексті розширення джерел синтез-газу;

б) *біопалива типу мет- та/або ет-естерів ВЖК похідних від олій і жирів – FAME* як потенційні компоненти для композиційних авіаційних палив потребують перевірко-випробувальних досліджень з метою розробки стандартів, зокрема авіаційної бензини типу AVGAS, а також ТУ на їх виробництво;

в) *N,N*-диметил-амідів рицинолевої кислоти або суміші ВЖК загальної формули R(R',R'')-C(O)-N(CH₃)₂ відповідно до рівняння реакції ацидолізу ди-метил-форм-аміду (ДМФА) як відомого промислового розчинника – реагента рицинолевою кислотою або сумішшю ВЖК за схемою:



г) *перетворення відповідних кислот (рицинолевої або суміші ВЖК) на кальцієві (чи калієві) мила* загальної формули [R(R',R'')-C(O)-O]₂Ca (чи R(R',R'')-C(O)-OK);

г) *розроблення структури нового, так званого, «олео-мастила»* з використанням у якості дисперсійного середовища композиції Са-чи і К-мил рицинолевої кислоти або суміші ВЖК з рицинолевою кислотою, *N,N*-диметил-амідів цих же кислот та високодисперсного карбоната кальцію (CaCO₃);

д) *випробування нового пластичного олео-мастила з визначенням низки провідних функціональних характеристик та експлуатаційних показників за відомими методами, а потім і їх порівняння з відповідними характеристиками і показниками комплексного мастила «Ceran-NV» фірми «Total», створеного на основі надлужного алкіл-сульфонату Са (табл. 2.1).*

6. Оптимальну роботу двигунів забезпечують якісні палива, у тому числі і альтернативні та композиційні, зокрема палива з цетановим числом у межах 45-60.

Таблиця 2.1

Порівняння провідних функціональних характеристик і трибо технічних показників двох пластичних мастил: а) нового олео-мастилана на основі продуктів перероблення Т-олій (зокрема рицинової); б) відомого і кращого в галузі мастила «Ceran-HV» фірми «Total»

Найменування показників	Олеомастило на основі ВЖК від рицинової олії	Відоме комплексне мастило «Ceran-HV»	Метод випробування
Температура крапляпадіння, °К	610	573	ASTM D 566
Пенетрація за 298 К з перемішуванням, мм · 10 ⁻¹	285	304	ГОСТ 5346, Метод В
В'язкість за 253 К і середньому градієнті 10 с ⁻¹ η , Па с	1039	1962	ГОСТ 7163
Межа міцности за 293 К, Па	450	230	ГОСТ 7143, Метод В
Колоїдна стабільність, %	1,5	2,1	ГОСТ 7142
Корозійна дія на метали (мідь, мосяж, сталь)	Витримує	Витримує	ГОСТ 9.080
Зношувальні властивості на чотирикульковій машині тертя за 293±5К: - навантаження зварювання (P _{зв.}), Н - діаметер плями зносу (D _з), 392 Н, мм	3479 0,45	4136 0,54	ГОСТ 9490
Крутний момент за 243 К, Н м: – пусковий – сталий	0,17 0,07	Застигання -	ASTM D 1478

Цетанове число (ц. ч.) – визначальна характеристика дизельних палив, зокрема швидкості його спалаху і рівного згорання. Значення ц. ч., особливо за межами вказаного інтервалу, суттєво впливають на ефективну роботу двигуна, інтенсивність зношування вузлів тертя, витрату палива та його екологічну безпеку, а саме:

1) *за умови, коли ц. ч. < 45*, різко змінюються такі характеристики роботи системи «двигун-паливо», як:

а) збільшується період затримки спалаху палива (тобто період від початку впорскування до спалаху палива);

- б) прискорюється зростання тиску в камері згоряння двигуна;
- в) зростає інтенсивність зношування вузлів тертя.

2) *за умов, коли ц. ч. > 60*, також змінюються певні характеристики роботи двигуна, а саме:

- а) знижується повнота спалювання палива;
- б) зростає димність випускних газів;
- в) посилюється нагароутворення в камері спалювання;
- г) зростає витрата палива.

7. Для покращення експлуатаційних показників функціонування системи «паливо-двигун» використовують комплекс ціленапрявленопідібраних речовин і сполук спеціальної будови і визначених функціональних властивостей присадок, які додають до палив у визначених концентраціях ($C\%$ мас.).

8. Серед найважливіших присадок до паливних композицій відносять:

а) *ініціатори*, які підвищують значення ц.ч. на 8-12 одиниць, наприклад, 0,25-2,0 % ізопропіл-нітрата;

б) *противодимні*: 0,25-0,5 % ацетонітрила, метил-аніліна, сульфата Ва тощо;

в) *антиокисники*: 0,002-0,1 % 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола, *N*-феніл-*N'*-ізопропіл-фенілен-діаміна тощо;

г) *деактиватори металів*, наприклад, 0,003-0,005 % *N*, *N'*-дисаліциліден-етилен-діамін тощо;

г) *антикорозійні*, наприклад, 0,008-0,005 % оливного розчину петролатума і сульфоната Са тощо;

д) *депресорні*, які понижують температуру застигання, наприклад, сополімери етилена з вінілацетатом, поліметилакрилати вмістом 0,01-2,0 % та інші присадки.

2.3. Спиртово-естерні біоенергоносії

1. Ще одним перспективним напрямком створення нових альтернативних і екологічно-безпечних енергоносіїв є використання

та композитування відомих у промисловому виробництві спиртів і похідних від них естерів відповідних карбонових кислот, зокрема, ацетатної (оцтової) кислоти – так звані алкіл-ацетати, найважливіші з яких представимо попарно «спирт – ацетат»: метиловий – метилацетат; етиловий (і біоетанол) – етилацетат; бутилові (і біобутаноли) – бутилацетати, зокрема *n*-, *ізо*-, *втор*- і *трет*-бутил-ацетати (див. табл. 2.2).

2. Проблеми використання таких низькомолекулярних спиртів як метилового (метанола), етилового (етанола), пропілових (*n*- і *ізо*-пропанола), бутилових (*n*-, *ізо*-, *втор*- і *трет*-бутанолів) в якості моторних палив або їх окремих компонентів розглядалась і вирішувалась протягом всієї історії розвитку автотранспорту і зокрема двигунів внутрішнього згоряння. Але з ряду суб'єктивних і об'єктивних причин обмежене використання спиртів обумовлювалось лише потребою перманентного підвищення потужності двигунів спеціальних, зокрема гоночних авто. Проте, у зв'язку із все більшим загостренням комплексної проблеми ресурсо- і енергозбереження та екологічної безпеки, а отже і пошуку напрямків та методів її розв'язання, все більшої актуальності і широти набувають питання раціонального і ефективного використання доступних енергоносіїв, вирішення яких, зокрема, пов'язане з промисловим виробництвом спиртів-ацетатів, які розглядаються як компоненти перспективних композиційних палив.

3. З одного боку, мова йде про перевірений практикою використання (хоча і досить обмеженого) в якості компонентів палив (для деяких спеціальних систем двигунів) класу спиртів низьких молекулярних мас (М) від 32 до 74 за умови їх промислового виробництва, зокрема таких, як метанола CH_3OH , (М=32); етанола $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, (М=46); *n*-пропанола $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, (М=60) та *ізо*-пропанола $\text{CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_3$, (М=60); бутанолів, (М=74) (*n*-бутанола $\text{C}_3\text{H}_7\text{CH}_2\text{OH}$, *ізо*-бутанола $(\text{CH}_3)_2\text{-CH-CH}_2\text{-OH}$, *втор*-бутанола $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-C}_2\text{H}_5$, *трет*-бутанола $(\text{CH}_3)_3\text{-C-OH}$), фізико-хімічні властивості яких представлені в табл. 2.2.

4. З іншого боку важливо запропонувати в якості ще одного, не менш доступного з техніко-економічної точки зору, виду альтернативних енергоносіїв – якісних компонентів композиційних палив-такий клас органічних сполук як естерні алкіл-ацетати, тобто похідні згаданих вище спиртів і ацетатної кислоти загальної формули $\text{CH}_3\text{-C(O)-O-Alk}$.

Мова йде про відомі у промисловому виробництві ацетати низьких значень M з алкільними залишками (Alk) метил-, етил-, пропіл- і ізопропіл, бутіл-, ізобутіл-, третбутіл- тощо, а саме: метилацетат $\text{CH}_3\text{C(O)-OCH}_3$, ($M=74$); етилацетат $\text{CH}_3\text{C(O)-OC}_2\text{H}_5$, ($M=88$); пропіл- (чи ізопропіл)-ацетати $\text{CH}_3\text{C(O)-OC}_3\text{H}_7$, ($M=102$); бутіл-(чи ізобутіл-, втор-бутіл-, третбутіл-) ацетати $\text{CH}_3\text{C(O)-OC}_4\text{H}_9$, ($M=118$) тощо, фізико-хімічні властивості яких представлені в табл. 2.2.

5. Актуальність використання спиртів і відповідних алкіл-ацетатів у якості альтернативних енергоносіїв обумовлено ще й тією обставиною, що ресурси таких традиційних високооктанових компонентів палив як ізопарафіни і ароматичні вуглеводні, які підвищують детонаційну стійкість бензинів, скорочуються і окремі компоненти стають все більш дефіцитними. Крім того, використання традиційних компонентів пов'язане з підвищеною екологічною небезпекою.

6. Аналіз даних табл. 2.2 переконливо доводить, що алкіл-ацетати як енергетичні компоненти композиційних палив мають, у цілому, певні функціональні переваги перед відповідними спиртами, зокрема вони:

1) краще суміщаються зі всіма мінеральними (мін-) паливами, що дозволяє досягати більш високого вмісту естерів у композиціях із мін-паливами;

2) мають більш високу кількість тепла спалювання ($\Delta H_{\text{спал.}}$, кДж/кг або кДж/моль), тобто вони є якіснішими (потужнішими) енергоносіями;

3) утворюють із спиртами і мін-паливами (в т.ч. із бензолом) сприятливі (для експлуатаційних технологій) азеотропні суміші і отже сприяють кращій сумісності (а отже і тривалій гомогенності) потрійних «робочих» композицій «мінеральне паливо – спирт – відповідний ацетат».

Таблиця 2.2

Порівняльні характеристики деяких спиртів і похідних від них естерних речовин – алкіл-ацетатів промислового виробництва: бутанолів (But-OH) C_4H_9OH (M=74,12); бутилацетатів (But-Ac) $CH_3COOC_4H_9$ (M=116,16), етанолу (Et-OH) C_2H_5OH (M=46) і етилацетату (Et-Ac) $CH_3COOC_2H_5$ (M=88,12)

Фізико-хімічні характеристики	Числові значення для окремих спиртів і естерів							
	<i>n</i> -But-OH $CH_3-(CH_2)_3-OH$	<i>ізо</i> -But-OH $(CH_3)_2-CH-CH_2OH$	<i>втор</i> -But-OH $C_2H_5-CH(OH)-CH_3$	<i>n</i> -But-Ac	<i>ізо</i> -But-Ac	<i>втор</i> -But-Ac	Et-OH	Et-Ac
Температура топлення, $T_{топ.}, ^\circ C$	-90,2	-108	-114,7	-76,8	-98,9	-105	-114,15	-82,4
Температура кипіння, $T_{кип.}, ^\circ C$	117,4	108,1	99,5	126,3	116,5	112,2	78,39	77,1
Густина, $d_4^{20}, г/см^3$	0,809 9	0,8027	0,8060	0,8813	0,8580	0,8700	0,7935	0,900
Показник заломлення за 20 $^\circ C$, n_D^{20}	1,399 3	1,3970	1,3949	1,3950	1,3901	1,3941	1,3611	1,3907
В'язкість динамічна за 20 $^\circ C$, η , мПа·с	33,79	47,03	42,1	07732	0710	0,717	27,63	0,706
Ентальпія випаровування, $\Delta H^\circ_{вип.},$ кДж/кг	591,2	578,4	562,4	273,3	262,5	267,7	563,5	256,5
Ентальпія спалювання, $-\Delta H^\circ_{спал.},$ кДж/кг	2674	2670	2640	2980	2970	2965	29826	2530
Температура спалаху, $T_{сп.}, ^\circ C$	34	28	24	27	20	31	28	23

Температура самоспалаху, $T_{самосп.}, ^\circ C$	345	390	356	421	423	419	426	362
Азеотропні суміші:								
а) з водою:								
– вміст H_2O , % мас.	42,5	26,8	32,0	26,7	29,0	19,4	95,57	8,2
– $T_{кип.}, ^\circ C$	92,7	87,0	88,5	90,2	90,2	86,6	78,15	70,4
б) з H_2O і спиртами:								
– вміст H_2O , % мас.	-	-	-	37,3	30,4	32,0	-	30,8
– вміст спирту, % мас.	-	-	-	27,4	23,1	45,0	-	71,8
– $T_{кип.}, ^\circ C$				<i>n</i> - ВОН 89,4	<i>ізо</i> - ВОН 86,8	<i>втор</i> - ВОН 86,0		
Концентраційні межі спалаху (КМСП), % об.	1,7- 12,0	1,8- 7,3	1,9-7,9	1,7- 15	1,8- 8,2	1,8- 8,0	3,28- 18,95	1,7- 7,5

7. Таким чином, спирти (особливо біо-етанол і біо-бутанол) та відповідні алкіл-ацетати, як потенційні енергоносії, можуть використовуватись:

1) як двокомпонентні додатки для формування оптимізованих сумішей (композицій) з бензиновими, дизельними, реактивними мінеральними паливами;

2) як однокомпонентні додатки до композиційних палив, зокрема: а) біо-етанол чи біо-бутанол, чи суміш двох; б) метил-ацетат, етил-ацетат чи бутил-(ізо-бутил)-ацетат, або їх суміш.

Хоча спирти складу C_1-C_4 і зарекомендували себе як антидетонантні компоненти обмеженого вмісту у мінеральних паливах, все ж використання метанолу стає все більш обмеженим з огляду на низку суттєвих недоліків, зокрема на:

1) досить високу його отруйність, а отже і витрати на забезпечення екобезпеки;

2) низьку температуру кипіння ($t_{кип.} = 64,5 ^\circ C$), а отже і високий тиск насиченої пари (тобто високу його леткість);

3) низьке тепло спалювання ($\Delta H_{\text{спал.}} = 22,7$ МДж/кг або 726,6 кДж/моль), тоді як $\Delta H_{\text{спал.}}$ Мінеральні палива $\approx 43,0$ МДж/кг;

4) досить обмежену розчинність у мінеральних паливах.

8. Натомість все більш перспективним стає використання етанолу (як синтетичного, так і, особливо, біоетанолу), який вигідно відрізняється від метанолу низкою фізико-хімічних характеристик (див. табл. 2.2) та широким асортиментом доступної сировини для його промислового виробництва.

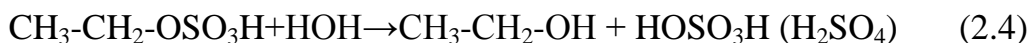
За природою сировини, методами і технологічними основами виробництва розрізняють два типи товарного етанолу: синтетичний і біоетанол.

Синтетичний етанол одержують гідратацією етилену (тобто приєднанням молекул води) двома промисловими технологіями:

а) сульфур-кислотною гідратацією за рівнянням хімічної реакції:

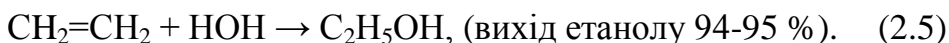


(етил-сульфатна кислота),



та за умов: $t = 75-80$ °С, $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 97-98$ %, $P = 23-25$ атм, вмісту етилену в газі 65-75 %, виходу етанолу 94-95 %;

б) прямою гідратацією етилену на каталізаторі «силікагель, що оброблений сумішшю фосфатної і вольфраматної кислот» за умов: $t = 300-350$ °С, $P = 100$ атм, конверсії етилену за один прохід через реактор – ≈ 5 % за рівнянням хімічної реакції:

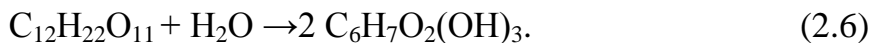


9. Біо-етанол одержують із поновлювальної біо-сировини – вуглеводів різної будови: від моноз-гексоз (моно-цукридів) типу глюкози, фруктози ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) до дицукридів типу цукрози (цукру), мальтози тощо і аж до таких поліцукридів як крохмаль і клітковина (целюлоза), які побудовані із елементарних комірок глюкози [$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3$]. Найпоширенішим і найдоступнішим дицукридом як біосировиною, що виробляється в Україні, є буряковий цукор (до 25 % сухої речовини) $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ або фрагменти глюкози і фруктози

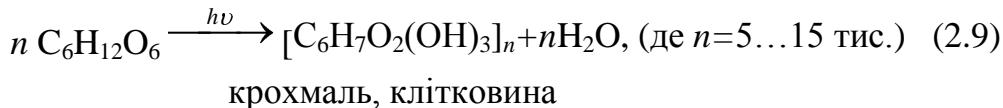
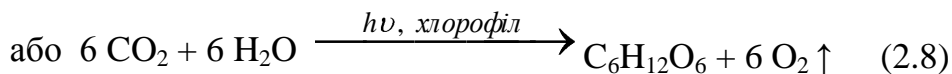
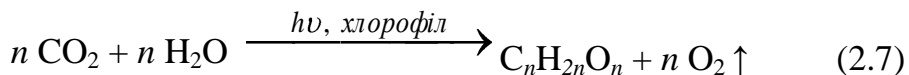
$C_6H_7(O)(OH)_4-O-C_6H_7(O)(OH)_4$, з'єднаних між собою оксигеновим «містком -O-».

У країнах з тропічним чи теплим кліматом виробляється значна кількість ще одного виду дицукриду – тростникового цукру.

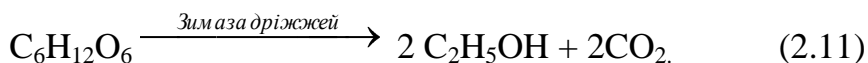
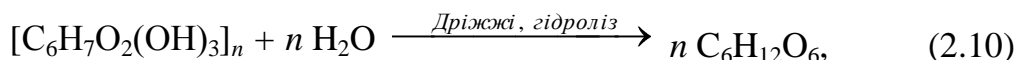
Цукор при гідролізі утворює моноцукриди – глюкозу і фруктозу за схемою хімічної реакції:



Вуглеводи складають біля 80 % сухої речовини рослин і біля 20 % тварин (так званої біомаси), яка виробляється у природньому середовищі в процесі фотосинтезу із вуглекислого газу і води з поглинанням сонячної енергії ($E = h\nu$) і за каталітичного впливу природнього пігменту хлорофілу як магнієвого складного за будовою хелатного комплексу порфіну за схемами хімічних реакцій:



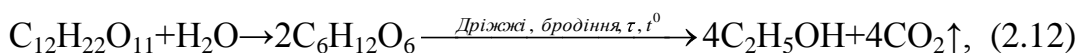
Етанол із моно- чи полі-цукридів одержують методом спиртового бродіння – своєрідного біорозщеплення їх молекул з виділенням CO_2 і за каталітичного впливу ферменту дріжджів зимази:



Залежно від вуглеводної сировини відомими є декілька технологій одержання етанолу, які упроваджені у виробництво.

Добре відома традиційна технологія ферментного зображування цукристих продуктів у розчинах, зокрема:

а) власне самого цукру:



причому вихід спирту в розрахунку на сировину складає 80-95 %, відігнутого на спеціальному апараті 90-96 %-го етанолу;

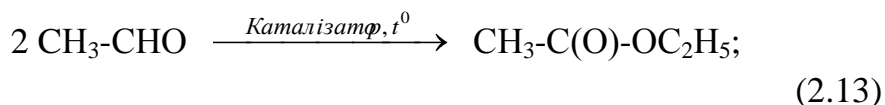
б) *відходів цукрового виробництва*, так званої «меляси» [меляса, и,ж.; меляс, у, ч. (ісп. melaza) - тягуча солодка маса, що є відходом цукробурякового виробництва / прикмет. Мелясовий / мелясний / малясів / малясний], яка містить 40-60 % дицукридів та до 35 % нецукрових речовин, за тих же умов: бродіння у присутності дріжджів (біокаталізатора – «зимами») [зимаза (грец. зуме-закваска) – сукупність ферментів спиртового бродіння, що виділяються дріжджами]; вихід етанолу – 60-70 % у розрахунку на сировину;

в) *крохмалю харчової сировини* (картоплі, ячменю, пшениці тощо) як поліцукриду $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$ методом гідролізу і ферментного збражування глюкози. Вихід 96 %-го етанолу залежить від вмісту крохмалю, наприклад: із картоплі, яка містить 18-19 % крохмалю, одержують 93-117 л/тону сировини; із пшениці, ячменю – 48-49 % крохмалю, одержують 265-300 л/тону сировини. Із однієї тони умовного крохмалю одержують \approx 650-660 л біоспирту, що складає 91-92 %-ий вихід спирту від теоретично витраченого крохмалю;

г) *сульфатних «щолоків»* [щолок – луг у целлюлозному та спиртовому виробництві] як *відходів виробництва* целюлози із деревини сульфатним методом. Такі «щолока» залишаються після відділення целюлози. Причому, із однієї тони «повітряно» сухої деревини одержують: 90-110 л етанолу, 40-50 кг білкових сухих дріжджів, 600-700 кг лігносульфонатів.

10. Одержання етилацетата $CH_3C(O)-OC_2H_5$ як потенційного естерного компонента композиційних палив:

а) із ацетальдегіда як промислового продукту, який одержують в основному із ацетилену в присутності етилата алюмінію $Al(OC_2H_5)_3$ як каталізатора за схемою:

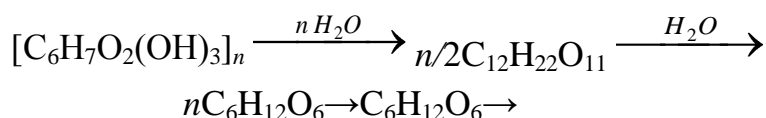


б) етерифікацією оцтової (ацетатної) кислоти $\text{CH}_3\text{-COOH}$ етанолом $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ за умов кислотного каталізу (H_2SO_4 , H_3PO_4 , ароматичні сульфокислоти, кислотні катіоніти):



Фізико-хімічні характеристики етилацетату у порівнянні з алкілацетатами, похідними від інших спиртів, представлені в табл. 2.2.

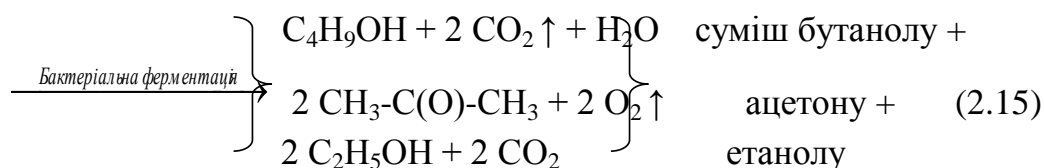
15. Ще одним різновидом процесів ферментного бродіння вуглеводів (частіше всього крохмалю і меляси) є так зване ацетоново-бутанолове бродіння в присутності спеціальних бактерій. У результаті бактеріальної ферментації поновлювальної сировини утворюється ацетон $\text{CH}_3\text{-C(O)-CH}_3$ (найпростіший кетон), бутиловий спирт (бутанол) $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ і незначна кількість супутнього етанолу $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ за схемою:



Поліцукрид крохмаль

Дицукрид цукор
(меляса)

Моноцукриди
глюкоза – фруктоза



Перманентне зростання вартости нафти і продуктів її переробки як мінеральних енергоносіїв, скорочення їх поновлювального ресурсу, погіршення екології довкілля, тобто загострення комплексної проблеми енерго- і ресурсозбереження та екологічної безпеки сприяли поновленню зацікавленості до спиртової енергетики, зокрема до біобутанола. Розвиток галузі ПМ-матеріалів супроводжується розширенням досліджень з удосконалення технології одержання біобутанола та раціонального його використання як палива для двигунів.

16. Біо-бутанол як моторне паливо має певні переваги перед біо-етанолом, зокрема: він має більшу ентальпію спалювання ($\Delta H_{\text{спал.}}$, кДж/кг), меншу леткість, не змішується з водою, може використовуватись як у чистому вигляді як моторне паливо, так і у стабільно гомогенних сумішах, з мін-паливами в тому числі, і у сумішах з високим вмістом бутанола. У 2006 р. компанії Brit.Petr. (BP) і Dupont повідомили про розроблення спільного проекту, направленого на розвиток біопаливної індустрії, провідною метою якого є біобутанол. **Були оприлюднені результати паливних тестів, які відповідають на провідні досліджувані питання:**

а) 16 %-ва бутанольно-бензинова суміш за своїми характеристиками аналогічна 10 %-вій етанолоно-бензиновій;

б) бутанольно-бензинові суміші з більш високим вмістом біо-бутанола також зарекомендували себе позитивними результатами;

в) питома енергія біобутанола близька за своїми показниками до якісних бензинів;

г) бутанольно-бензинові суміші виявляють стабільну гомогенність навіть за присутності обмеженої кількості води.

17. Поряд з використанням бутилового спирту (Б) представляє значний інтерес також етери, що одержані на основі *трет*-бутилового спирту $(\text{CH}_3)_3\text{-C-OH}$, зокрема метиловий естер $(\text{CH}_3)_3\text{-C-O-CH}_3$ (МТБЕ), від якого споживачі відмовляються з причини його екологічної шкідливості та його аналог – етил-*трет*-бутиловий естер $(\text{CH}_3)_3\text{-C-O-C}_2\text{H}_5$ (ЕтТБЕ) як промоутери спалювання мін-палив і антидетонатори.

Встановлено, що використання оптимізованих сумішей «бутанол-МТБЕ» та «бутанол-ЕтТБЕ» є досить перспективними, оскільки виявляють більш сприятливі фізико-хімічні властивості та кращі показники певних важливих функціональних параметрів, у першу чергу антидетонаційних (див. рис. 2.1).

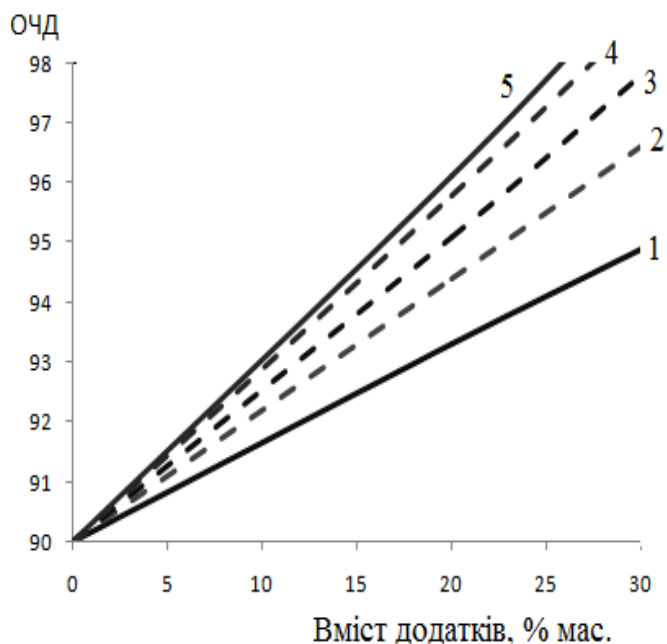


Рис. 2.1. Вплив додатків бутанолу (Б), етил-трет-бутилового естеру (ЕтТБЕ) та їх сумішей з бензолом на октанове число палив за дослідним методом (ОЧД):

1 – бутанол (Б); 2 – 25 % ЕтТБЕ + 75 % Б; 3 – 50 % ЕтТБЕ + 50 % Б; 4 – 75 % ЕтТБЕ + 25 % Б; 5 – етил-трет-бутиловий естер (ЕтТБЕ).

Як видно з рис. 2.1, бутанол в сумішах з ЕтТБЕ, так само, як і в сумішах з МТБЕ, діє синергетично, згладжуючи вплив відповідних етерів на фракційний склад і одночасно знижуючи випаровуваність паливних сумішей та, крім того, підвищуючи гомогенну стійкість до води в мікрокількостях. Стендові випробування показують підвищення ефективної потужності двигуна і зниження питомої витрати палива приблизно на 5 %.

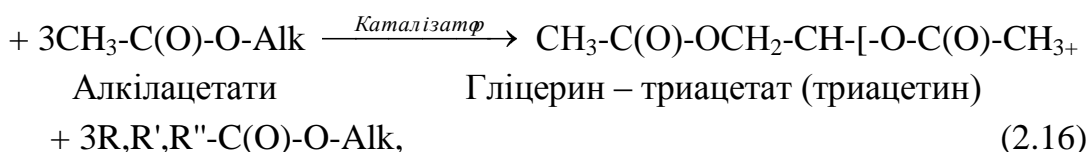
Світове виробництво бутанолів постійно зростає, досягнувши обсягів більше одного млн. тон за рік (2000 р.). Із ізобутанола одержують *ізо*-бутил-ксантогенат калію, а із нього – добре розчинні присадки до мастильних композицій. Особливого значення набув *втор*-бутанол, який використовується в галузі паливних матеріалів, зокрема: а) як антидетонаторний компонент моторних палив

(ОЧД=110); б) в сумішах з іншими антидетонаторами палив, наприклад, естерними похідними від *трет*-бутанола, – метил-трет-бутиловим етером (МТБЕ), та екологічно безпечнішим – етил-*трет*-бутиловим етером (ЕтТБЕ); причому ці суміші виявляють синергетичний ефект; в) як стабілізатор сумішей бензини з такими спиртами як метанол (бензина-метанольні суміші) та біо-етанолом (бензина-етанольні суміші); г) як компонент гальмівних та гідравлічних рідин.

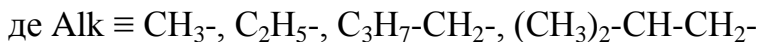
Бутаноли – важлива проміжна сировина для виробництва цілої низки естерних продуктів – бутил-ацетатів (But-Ас) поліфункціонального призначення. Вони використовуються як важливі розчинники, технічні рідини та добавки до мін-палив в композиціях зі спиртами (біоетанолом, біобутанолом). Ще одним інноваційним напрямком використання алкіл-ацетатів взагалі (метил-, етил-, пропіл-, бутил-, *ізо*-бутил тощо) є запропоноване нами їх використання як активних реагентів у одному із найбільш перспективних методів модифікування структури технічних олій – міжмолекулярного переестерифікування (умовної назви естероліз) за схемою:



Загальна формула олій (триацилгліцеринів)



Алкілові естери ВЖК (біопалива)



Реалізація цього технологічно-простого і техніко-економічно доцільного методу перероблення олій дозволяє одержувати з високим виходом паливний біокомпонент композиційного складу із алкілових естерів ВЖК, триацетину та обмеженої кількості залишкового відповідного алкілацетату. Такий біосинтетичний продукт є

перспективним компонентом для виробництва композиційних палив (бензинових, дизельних, реактивних широкого асортименту).

18. Розробляється також біотехнологія одержання ізобутанового біопалива із шкідливих для довкілля (в першу чергу водного басейну) *синьо-зелених водоростей*, які самочинно і занадто швидко вирощуються і накопичуються в екологічно забруднених і добре прогріваємих сонячними променями водоймах, особливо у тих, в які неконтрольовано і тривало зливали промислові і комунальні стічні води з високим вмістом поверхнево-активних (мийних) засобів з фосфатними добавками. Мова йде про інноваційну і актуальну розробку американських дослідників з університету Лос-Анджелеса (UCLA Henry Samneli School of Engineering and Applied Science), сутність якої зводиться до досягнення здатності генномодифікованих ціанобактерій (так званих синьо-зелених водоростей) поглинати CO_2 і виробляти рідке паливо – ізобутан: $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$, який має такі характеристики: ($M=58,120$; безбарвний газ, $t_{\text{кип.}} = -11,73\text{ }^\circ\text{C}$ (легко зріджується); $d_{4(\text{рідина})}^{20} = 0,5572\text{ г/см}^3$; $\Delta H_{\text{спал.}(\text{газ})} = -2,8716\text{ МДж/моль}$; $t_{\text{самосп.}} = 462\text{ }^\circ\text{C}$, октанове число дослідним методом (ОЧД) 100; високооктановий компонент бензинів.

19. Використовуючи ціанобактерії *Synechococcus elongalus*, дослідники генетичним шляхом, а саме: введенням генів від інших мікроорганізмів, досягли значної здатності поглинати газ CO_2 ферментом RuBisCO з одночасним опроміненням сонячним світлом. У результаті бактерії виробляють газ ізобутаналь – альдегід $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CHO}$, низька температура кипіння і високий тиск насиченої пари якого сприяють простому виділенню його із системи.

Ізобутан можна одержувати і безпосередньо, але згідно аналітичної оцінки розробників простіше і дешевше трансформувати альдегід в ізобутан хімічними процесами каталізу.

20. Новий метод має певні переваги з точки зору перспектив глобального переходу до «сине-зеленої» енергетики. По-перше, така утилізація CO_2 веде до зниження об'єму парникових газів. По-друге,

нове рідке паливо може бути включене у нинішню енергетичну інфраструктуру, в тому числі і як композиційне паливо для авт.

Нова розробка передбачає необхідність хімічної переробки біомаси із целюлози чи водоростей і, отже, дозволяє підвищити економічну ефективність біопалива в промисловому масштабі. Продовжуються дослідження з удосконалення цих методів, технології і біореактора.

2.4. Експлуатаційні властивості бензино-етанольних композиційних палив

1. Актуальним завданням у галузі паливних матеріалів є створення композиційних бензинів з покращеними функціональними і експлуатаційними показниками і високого рівня екологічної безпеки, а також налагодження їх виробництва за відповідними технологіями.

Відомо, що передумовою формування композиційних палив є наявність у розпорядженні виробників достатньо широкого асортименту функціонально якісних компонентів: як традиційних продуктів узагальнених промислових назв (типу алкілату, ізомеризату, оксигенату тощо), так і нових, альтернативних і, що особливо важливо, екологічно безпечних. Одним із варіантів розв'язання проблеми розширення асортименту компонентів палив може бути використання біоетанолу (як високооктанового оксигенвмісного компоненту), що підвищує детонаційну стійкість бензинів.

Проте використання біоетанолу, як компоненту композиційних бензинів, має низку суттєвих недоліків. Сутність найважливіших з них слід проаналізувати детальніше.

Оскільки етанол добре розчиняється у воді за будь-яких співвідношень, присутність її у спиртовмісному бензині є причиною фазового розшарування, ступінь якого залежить від температури, вмісту спирту у суміші та його зневодженості, а також від присутності ароматичних вуглеводнів як стабілізаторів сумішей.

Проблема фазового розшарування бензино-спиртових сумішей не розв'язується навіть за умови використання значно більш вартісного абсолютизованого етанолу ($\approx 100\%$). За реальних умов зберігання та транспортування бензино-спиртового палива практично неможливо уникнути його обводнення за рахунок таких шляхів потрапляння води у паливо: конденсації у трубопроводах і ємностях, поглинання з повітря, внесення з вихідним паливом тощо.

Дослідження фазової діаграми трикомпонентної бензино-етанольно-водної системи показало на ділянки стабільних і нестабільних до розшарування сумішей за певних температур: а) середній і верхній сектори діаграми вказують на суміші, що не розділяються за температури нижче мінус $25\text{ }^\circ\text{C}$; б) оптимальними для використання за температури $25\text{ }^\circ\text{C}$ є суміші, що відповідають ділянці верхнього сектора діаграми із вмістом: 0-15 % мас. води; 50-100 % мас. етанолу; 0-50 % мас. бензини.

2. Присутність води у сумішах обумовлює їх електрохімічну активність за відношенням до металів і, отже, сприяє їх корозії. Етанол виявляє агресивність по відношенню до низки металів і стопів, зокрема: цинку, міді та її стопів (мосяжів та спижів), свинцю, алюмінію, освинцьованої та лудженої криці, прилютивників тощо.

3. Додавання етанолу до бензини змінює значну частину його характеристик, але в першу чергу такої важливої, як тиску насиченої пари (ТНП) бензино-етанольного палива. Згідно ДСТУ 4063-2001 «Бензини автомобільні» значення ТНП бензину не повинно бути нижчим за 35 кПа . Як показано на рис. 2.2, додавання обмеженої кількості етанолу ($\sim 6-8\%$ об.) до бензини призводить спочатку до підвищення значень ТНП, але зі збільшенням його концентрації (% об.) значення ТНП зменшується. З метою підвищення значення ТНП нових композиційних палив, а, отже, і покращення умов запуску холодного двигуна запропонований оригінальний метод внесення змін до хімічного складу таких палив шляхом продавлювання під невеликим тиском через високий шар рідкого палива (процес так званого, барботування), наприклад, через палива E70, E85 (рис. 2.2)

традиційного газуватого палива – пропан-бутанової суміші. Результати такого барботування протягом 5-7 хв. за показником зміни значень ТНП представлені у табл. 2.3.

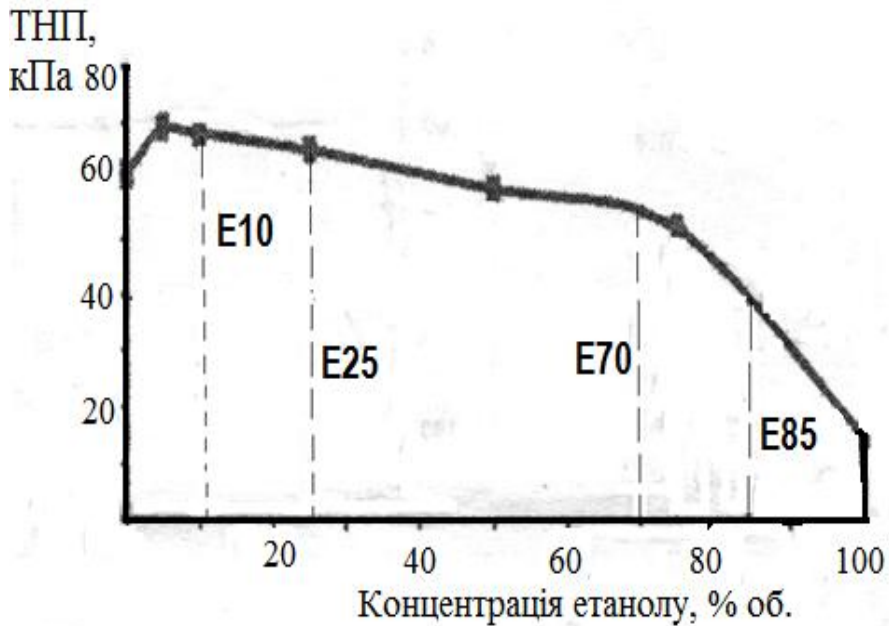


Рис. 2.2. Залежність тиску насиченої пари (ТНП) від вмісту етанолу (% об., позначених як E10, E25 тощо) у бензино-етанольних сумішах.

4. Для приготування «газованих розчинів» на основі композиційного бензино-етанольного палива (наприклад, E85) необхідно враховувати обернено-пропорційний вплив температури на процес барботування відповідно до рівня ізобари розчинності газу у рідині ($\lg m$), причому залежність значення $\lg m$ від температури описується рівнянням:

$$\lg m = a - (b/T) \quad (2.17)$$

де a і b – константи.

Таблиця 2.3

Значення тиску насиченої пари (ТНП) різних за хімічним складом рідких палив після пропускання через їх шар оптимальної висоти пропан-бутанової суміші

Назва палива	Значення ТНП, кПа
Етанол	18
Композиційне паливо Е85	26,4
Бензина газова стабільна	39,7
Автомобільна бензина АИ 80 (ТНК)	56,3
Спирт + «пропан – бутан»	80,6
Паливо Е85 + «пропан – бутан»	110,1

Отримані результати (табл. 2.3) свідчать про перспективність даного методу.

5. Практика експлуатації двигуна на бензино-етанольному паливі з різним співвідношенням компонентів бензина: етанол виявила ще один його недолік, а саме: навіть помірний вміст етанолу в композиції призводить до погіршення одної із найважливіших властивостей палив і оливо – протизадирної, яка оцінюється за показником критичного навантаження на поверхні вузлу тертя (циліндрову групу двигуна) до появи задиру поверхні тертя. Дану проблему прийнято вирішувати, як правило, шляхом додавання до палив і оливо спеціальних речовин (сполук) – протизадирних присадок і добавок, зокрема добре відомої в галузевій практиці і ефективної присадки ДФ-11 (на основі діалкіл-дитіо-фосфату цинку чи барію), а також нових альтернативних присадок.

Зокрема запропоновано використовувати в якості альтернативної, ефективної протизадирної присадки до палив і оливо фулерен C_{60} –нову, четверту алотропічну видозміну вуглецю у вигляді високодисперсної фази і у різних дисперсійних середовищах: ізооктані, етанольному паливі Е85 і в етанолі. Результати випробувань присадок ДФ-11 і фулерена C_{60} представлені на рис. 2.3.

Як видно з рис. 2.3, присадка ДФ-11 у полярних середовищах виявляє набагато нижчу ефективність, ніж у неполярних середовищах

(рис. 2.3). Присадка ж на основі фулерену C_{60} працює в концентраціях на порядок менших, ніж традиційна присадка ДФ-11. До того ж нанокарбонова присадка є екологічно безпечнішою, не виявляє нагароутворення і не змінює своєї ефективності залежно від полярності середовища, хоча фулерен C_{60} , як принципово нова речовина, є досить вартісною. Встановлено, що подібні протизадирні і протизношувальні властивості виявляє речовина подібна фулерену – фулеренова згура (як дешевий напівпродукт одержання фулерену).

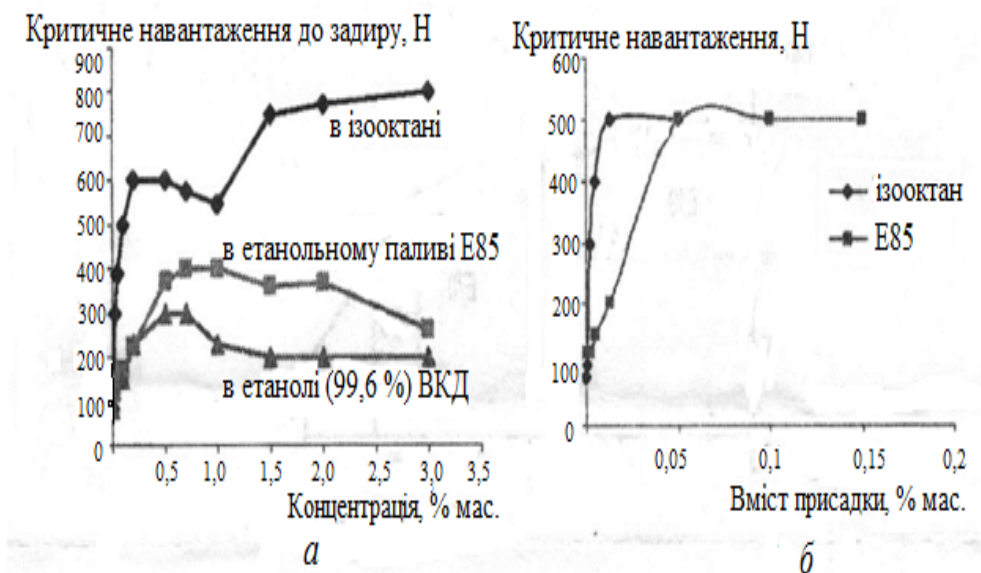


Рис. 2.3. Порівняння протизадірної ефективності присадок: *а* – традиційної присадки ДФ-11; *б* – перспективної альтернативної присадки на основі фулерену C_{60} в різних дисперсійних середовищах: 1 – ізооктан; 2 – Е-85; 3 – етанол (99,6%) ВКД.

6. Перспективність біоетанолу як енергоносія обумовлена низкою об'єктивних чинників, зокрема:

1) поновлюваністю сировини і, відповідно, ресурсозберігаючим чинником;

2) більшим рівнем екологічної безпеки, високою біорозкладаємістю;

3) високим октановим числом - чинником, що сприяє його використанню у двигунах з високою компресією.

7. Відомо, що із зростанням компресії паливно-повітряної суміші зростає потужність двигуна під час спалювання одиниці об'єму паливної суміші. Важливо було провести порівняльні випробування експлуатації двигунів на двох типах палив: традиційному бензині АИ-95 та альтернативному бензино-етанольному паливі Е85 з оцінкою досягнутих таких показників, як ефективна потужність ($W_{\text{еф}}$, кВт) та ефективний коефіцієнт корисної дії (ККД, $\eta_{\text{еф}}$), з урахуванням впливу регулювань крутного моменту двигуна.

Випробування за умов упереджуваного регулювання роботи двигуна за двома критеріями, а саме: а) за кутом випередження запалювання; б) за подачею палива, причому обидва – з метою досягнення режиму максимального крутного моменту ($M_{\text{кр}}$, Н·м), довели, що ефективна потужність, а також ефективний ККД за всіх режимів роботи двигуна з використанням біопалива Е85 практично не поступаються тим же показникам з використанням бензини АИ-95, а в деяких випадках і дещо перевершують їх.

Отже, на практиці доведено техніко-економічну доцільність використання біоетанола в якості паливного компонента за певних умов, зокрема: а) створення оптимізованих за складом і функціональними властивостями бензино-етанольних композиційних палив; б) розроблення методів і технологій раціонального та ефективного використання таких палив в двигунах внутрішнього згоряння.

2.5. Одержання синтетичного авіагасу

1. *Одержання синтетичного авіагасу із природнього газу (~98 % CH_4) базується на досвіді використання передової зарубіжної технології глибокого перероблення природнього і побутового газів на рідкі продукти («Gas to Liquids» або GTL) з виділенням високоякісних рідких моторних палив для автомобільної і авіаційної техніки або синтетичної нафти.*

2. *Технологія переробки включає декілька стадій:*

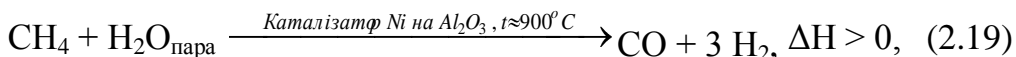
1) Очищення вуглеводневого газу від сульфур-вмісних сполук.

2) *Паро-вуглекислотна конверсія газу з одержанням синтез-газу (CO+H₂) заданого складу відповідно до схем хімічних реакцій:*

а) часткове спалювання з метою нагрівання реагентів:



б) каталітична парова конверсія газу:



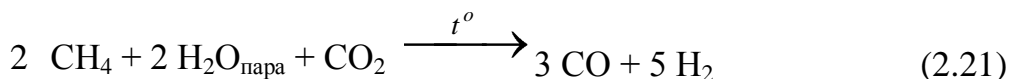
синтез-газ складу $V_{\text{МСO}} : V_{\text{MH}_2} = 1:3$;

в) вуглекислотна конверсія газу:

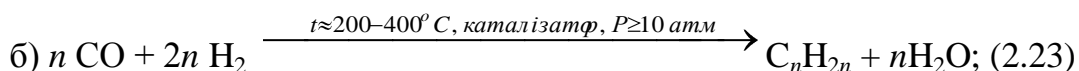
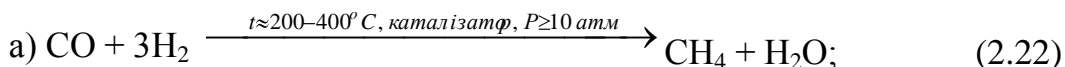


синтез-газ складу $V_{\text{МСO}} : V_{\text{MH}_2} = 1:1$;

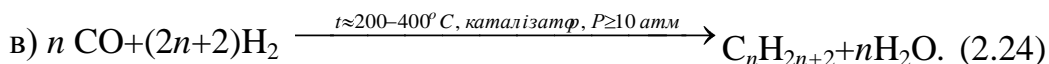
г) сумарне рівняння (б + в)



3) *Каталітична конверсія синтез-газу за методом Фішера-Троша з одержанням суміші синтетичних вуглеводнів: рідких (СРВ) і твердих (СТВ) за відповідними схемами хімічних реакцій (каталізатори – метали VIII В групи):*



Олефіни



Парафінові вуглеводні

За реакціями (2.23) та (2.24) утворюється суміш парафінових складу C₂-C₁₀ і олефінових вуглеводнів (синтетичні палива: бензини та авіагас тощо).

4) *Розділення суміші синтетичних рідких і твердих вуглеводневих (СРВ і СТВ) фракцій.*

5) *Комплекс каталітичних процесів «облагороджування» первинних продуктів гідрогеном, зокрема: гідрокрекінг,*

гідрогенування, ароматизація, каталітична ізомеризація парафінів тощо з одержанням синтетичного рідкого палива.

3. У розробленій технології перероблення природнього газу передбачені нові оптимізовані параметри, оригінальні і високоєфективні каталізатори, що забезпечує її конкурентність. Блок-схема комплексу процесів даної технології одержання синтетичного реактивного палива (авіагасу) представлена на рис. 2.4.

Кожний процес реалізується на окремій установці за оптимізованою технологією. Причому процеси ізомеризації СРВ та ізомеризації-гідрокрекінгу СТВ призначені для зниження температури початку кристалізації реактивного палива до показника, передбаченого «Технічними вимогами» на паливо, а саме – не більше мінус 50 °С. У перебігу процесів ізомеризації парафінів і гідрокрекінгу депресія температури початку кристалізації сировинної фракції складає більше 60 °С.

Технологічний процес забезпечує необхідну густину синтетичного палива відповідно до вимог ТУ на традиційне паливо РТ, а саме – не менше 755 кг/м³ за 20 °С та за умови вмісту ароматичних вуглеводнів у складі палива в межах 5-10 % мас. Вихід синтетичного рідкого палива, яке відповідає вимогам ТУ на паливо РТ, складає не менше 45 % мас. До складу синтетичного палива додають антиокисну та протизношувальну присадки в однаковій концентрації 0,003 % мас. Основні показники такого палива наведені в табл. 2.3.

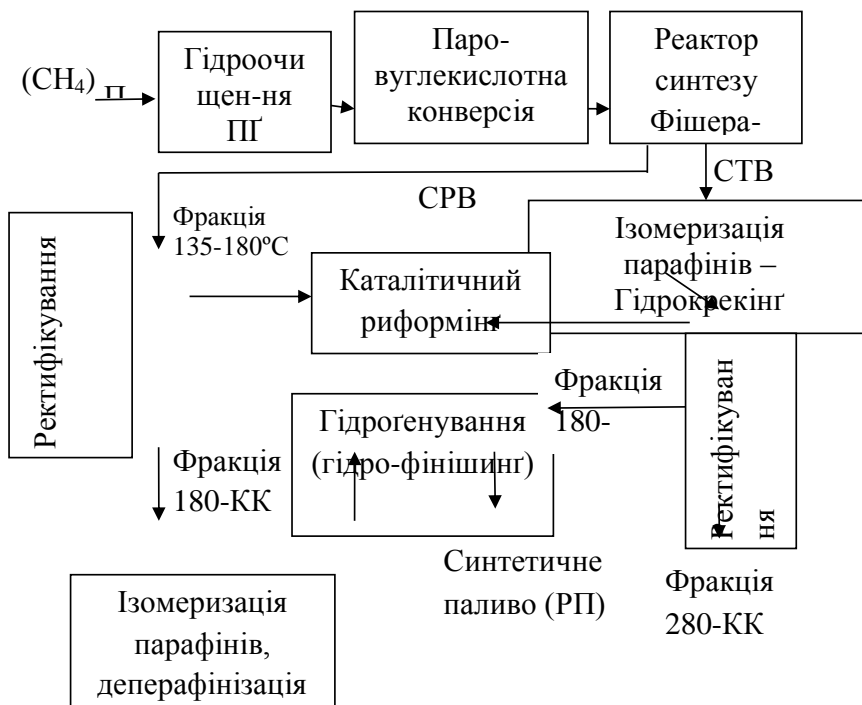


Рис. 2.4. Блок-схема одержання синтетичного реактивного палива (РП) з природнього газу (ПГ).

У Московському університеті тонкої хімічної технології (МУТХТ) розроблена інноваційна технологія одержання синтетичного реактивного палива (РП) із біоетанолу, як продукту, виробництво якого широко освоєне у світовій практиці методами перероблення біомаси, в т.ч. і нехарчової.

Технологія основана на пропусканні біоетанолу через цеоліти із структурою HZSM-5 (Si/Al) з утворенням низки ароматичних і аліфатичних вуглеводнів різної будови. В якості каталізаторів конверсії біо-етанолу запропоновані нові модельні зразки на основі цеолітів типу ZMS-5 з різними силікатними модулями і структуруючими додатками, обробленими промоторами на основі різних металів, та активовані термічним і механохімічним способами. Найбільш активним цеолітовим каталізатором виявився зразок типу 3% Zn / 27 % Al₂O₃ / Fe-ЦКЕ-Г50 (Si/Fe = 550) з розміром частинок 0,2-0,5 мм. Технологічний процес конверсії біоетанолу реалізується

на устатку проточного типу за умови підвищених: тиску (до 0,6 МПа) і температури (350-400 °С), яка представлена на рис. 2.5.

4. Для реалізації наступного технологічного етапу – гідрогенування продуктів конверсії запропонована низка каталізаторів, зокрема Re-, Pt-вмісні, Ni-Cr-оксидні, Co(Ni)-Mo/W-Al₂O₃, промотировані полігетеро-сполуками Мо і W. Кращу активність в реакції гідрогенування виявили Re- і Pt-вмісні каталізатори. Процес гідрогенування продуктів конверсії біоетанолу запропоновано проводити автоклавним способом.

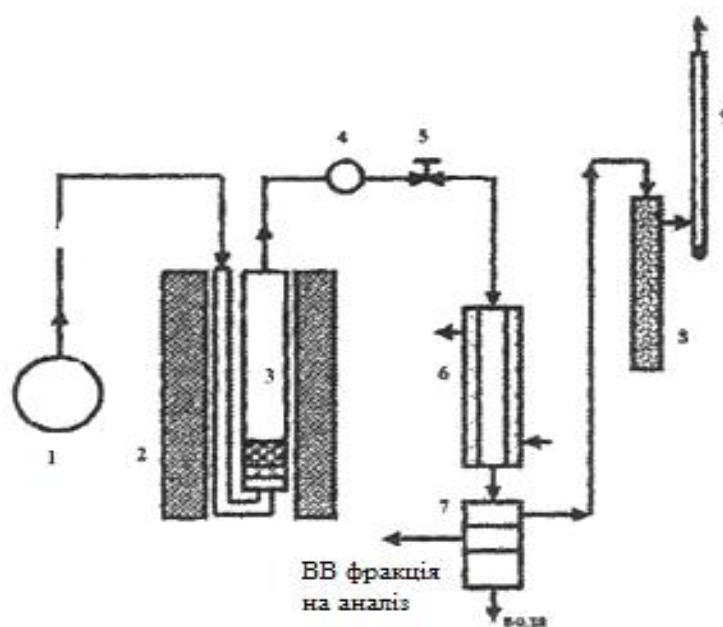


Рис. 2.5. Схема лабораторної устави конверсії біоетанолу на стаціонарному шарі каталізатора: 1 – насос-дозатор; 2 – електропідігрівач; 3 – реакторний блок; 4 – манометр; 5 – дроселюючий кран; 6 – конденсатор; 7 – сепаратор; 8 – скруббер; 9 – вимірювач газового потоку (ВВФ – вуглецево-воднева фракція).

За такою технологією одержане із біосировини синтетичне рідке вуглеводневе паливо для авіаційних гідротурбінних двигунів, яке практично відповідає вимогам, пред'явленим до традиційного палива РТ (ГОСТ 10227-86). Вихід цього палива із проміжної біосировини (біоетанолу) складає (поки що!) лише 10%. Порівняння

характеристик чотирьох зразків авіаційних палив, а саме традиційного РТ відповідно до вимог ТУ та синтетичних палив, одержаних із трьох видів сировини: з вугілля, з природнього газу, з біоетанолу, представлено в табл. 2.4.

5. Спираючись на світовий досвід розв’язання проблем альтернативних енергоносіїв можна оцінити перспективи промислового виробництва синтетичного реактивного палива залежно від сировини: а) виробництво з вугілля вже сьогодні є рентабельним; б) виробництво з природнього газу стане рентабельним через декілька років; в) виробництво з біоетанолу, з водоростей – приблизно через 10-16 років.

Таблиця 2.4

Порівняння фізико-хімічних та експлуатаційних показників чотирьох зразків реактивних палив (авіагасу): традиційного (мінерального) марки РТ та синтетичних палив з різної сировини: вугілля, біоетанолу та природнього газу

Показник	Вимоги ТУ для мінерального палива	Фактичні показники для синтетичного палива із різної сировини:		
		з вугілля	з біоетанолу	з природнього газу
Густина за 20 °С, кг/м ³ , не менше	755	785	790	757
Фракційний склад за температур, °С: а) початку перегонки, не нижче б) кінця кипіння, не вище	135 280	124 220	135 196	148 253
Кінематична в’язкість, сСт: а) за мінус 20 °С, не більше б) за мінус 40 °С, не більше	8,0 16,0	- 4,5	2,2 3,7	3,5 6,8
Нижнє тепло спалювання, кДж/кг, не менше	43120	43290	43100	44050

Продовження табл. 2.4				
Висота некіптявого полум'я, мм, не менше	25	36	31	32
Кислотність, мг КОН на 100 см ³ палива, не більше	0,7	0,05	0,1	0,1
Температура спалаху у закритому тиглі, °С, не нижче	28	37	25	44
Температура початку кристалізації, °С, не вище	Мінус 60	Нижче мінус 60	Нижче мінус 60	Мінус 58
Термоокисна стабільність за статичних умов за 150 °С за показником:				
а) концентрація осаду, мг /100 см ³ палива;	6	1,8	2,0	Відсутн.
б) концентрації розчинних смол, мг /100 см ³ палива;	30	1,2	5,5	18
в) концентрації нерозчинних смол, мг /100 см ³ палива	3	Відсутн.	3	1,5
Масова частка ароматичних вугле-воднів, %, не більше	22	6,2	6,9	9,6
Концентрація фактичних смол, мг /100 см ³ палива, не більше	4	Відсутн.	3,0	1,3
Масова частка загального вмісту сульфуру, %, не більше	0,1	0,0003	Відсут.	0,0042

2.6. Синтетичне рідке паливо

1. Одержання і використання такого відносно нового енергоносія як синтетичне рідке паливо (СРП) із різних відомих ресурсних джерел: як з традиційних (вугілля, нафти, природнього газу), так і з біосировини, зокрема біоспиртів (біоетанолу, біобутанолу тощо) та біопаливних компонентів із технічних олій (наприклад, біодизельного тощо) складає відносно нову підгалузь галузі паливних матеріалів як результат її інтенсивного науково-технічного розвитку. Проблема формування структури і системи нової підгалузі синтетичних палив взагалі і СРП зокрема спирається на результати тривалих і інтенсивних науково-технічних досліджень відомих міжнародних галузевих корпорацій і одержані ними певні

досягнення стосовно методів і технологій перероблення відомих видів сировини у дещо нетрадиційні енергоносії.

2. Техніко-економічне значення виробництва нових видів енергоносіїв і СРП, зокрема, як інноваційного напрямку розвитку галузі паливних матеріалів, визначається низкою важливих чинників, а саме:

- а) рівнем забезпечення країни традиційними ресурсами (вугіллям, нафтою, природним газом тощо);
- б) чинником готовності суспільства до конкретного втілення ресурсо- і енерго- зберігаючого підходу до розвитку економіки;
- в) науково-технічним потенціалом ефективного пошуку альтернативних і дешевих ресурсів одержання нових енергоносіїв, в першу чергу для автомобільного і авіаційного транспорту. Сучасні інноваційні технології переробки традиційної та альтернативної сировини дозволяють одержувати СРП, яке за функціональними характеристиками близьке до палив із нафти, хоча за економічними показниками нове паливо поступається нафтовим.

3. Гідрогенування вугілля слід розглядати як процес модифікування високомолекулярних речовин органічної маси (ОМ) вугілля під тиском водню, під час нагрівання і під впливом каталізатора з утворенням рідких і газуватих продуктів.

Наукові основи цього процесу закладені ще на початку ХХ століття низкою відомих вчених, зокрема В.Н. Іпатьєвим, М.Д. Зелінським, Ф. Бергіусом, Ф.Фішером тощо. У 40-х роках минулого століття світове виробництво СРП із вугілля перевищувало 4 млн т/рік. У 80-х роках минулого століття, коли ціна на нафту постійно зростала, а запаси її за існуючих масштабів споживання (~ 3 млрд.т/рік) скорочувалась, проблема пошуку альтернативних як сировинних ресурсів, так і енерго-носіїв, знову набула неабиякої актуальності.

За умови вмісту 70-85 % вуглецю ОМ вугілля має будову самоасоційованого мультимера, що складається із просторово структурованих блоків (олігомерів). У блоках реалізуються, як

донорно-акцепторні, так і водневі зв'язки з енергією порядку 30 кДж/моль. Структурні блоки ОМ вугілля різних молекулярних мас (від 200 до 1000) характеризуються своєю розчинністю: в гептані – оливи; в бензолі – асфальтени, у піридіні – асфальтоли.

Енергія внутріблокових зв'язків між макромолекулами в 10-15 разів більше за енергію роз'єднання блоків (як першого етапу за умови 150-200 °С), наступні етапи деструкції потребують підвищеної температури (400-500 °С), спеціального каталізатора і активованого водню для гідрогенування низькомолекулярних ненасичених вуглеводнів, які утворюються на цьому етапі. Принципіальна технологічна схема гідрогенування представлена на рис. 2.6.

Початковими операціями є підготовка вугілля до переробки, а саме: 1) подрібнення до частинок менше 0,01 мм із збільшенням питомого об'єму (в 20-30 разів); 2) сушіння за 150-200 °С до залишкової вологи < 1,5 %; 3) нанесення на поверхню частинок дешевого, хоча і малоактивного каталізатора без його наступного регенерування в кінці процесу; 4) відповідальним етапом є приготування вуглецевої пасти (С-пасти) з використанням спеціального пастоформуального розчинника та інших речовин.

Отриману С-пасту в суміші з циркулюючим H_2 -газом (80-85 % на вході та 75-80 % на виході) нагрівають у трубчастій нагрівальній печі з теплообміном, а потім нагріту С-пасту, насичену H_2 -газом подають у гідрогенувальний реактор. На 1 т пасти витрачають 1,5-5,5 тис. m^3 газу. Реакція гідрогенування екзотермічна з виділенням 1,2-1,6 МДж тепла на 1 кг вугілля. Оптимальна об'ємна швидкість складає 0,8-1,4 т на 1 m^3 реакторного об'єму за годину.

Композиційні за своїм фазовим складом первинні продукти перероблення вугілля, одержані за технологіями декількох відомих процесів, за головними фізико-хімічними властивостями і компонентним (елементним) складом схожі як між собою, так і на легку нафту (табл. 2.5), тобто по суті є синтетичною нафтою або нафтоподібним продуктом.

4. Нафтовидні продукти гідрогенування розділяють у сепараторі на паро-газову суміш і важкий залишок – шлам. Сконденсований рідкий продукт дистилюють на фракцію з $t_{\text{кип}}$. У межах 325-400 °С і залишок, який повертають у процес приготування С-пасти. З метою стандартизації рідкого продукту, вихід якого складає 50-80 % від маси ОМ вугілля, передбачено його гідроочищення. Фракцію з низькою температурою кипіння використовують як компонент моторних палив, причому співвідношення компонент : паливо (бензинове чи дизельне) досягає меж від 1 : 3 до 1 : 5 залежно від цілей і умов експлуатації композиційних палив. «Бензинова» фракція має ОЧ 72, але каталітичний риформінг цієї фракції дозволяє підняти ОЧ до 95-100 і використати її як високооктанового компонента бензинів для авт або як проміжної сировини для органічного синтезу.

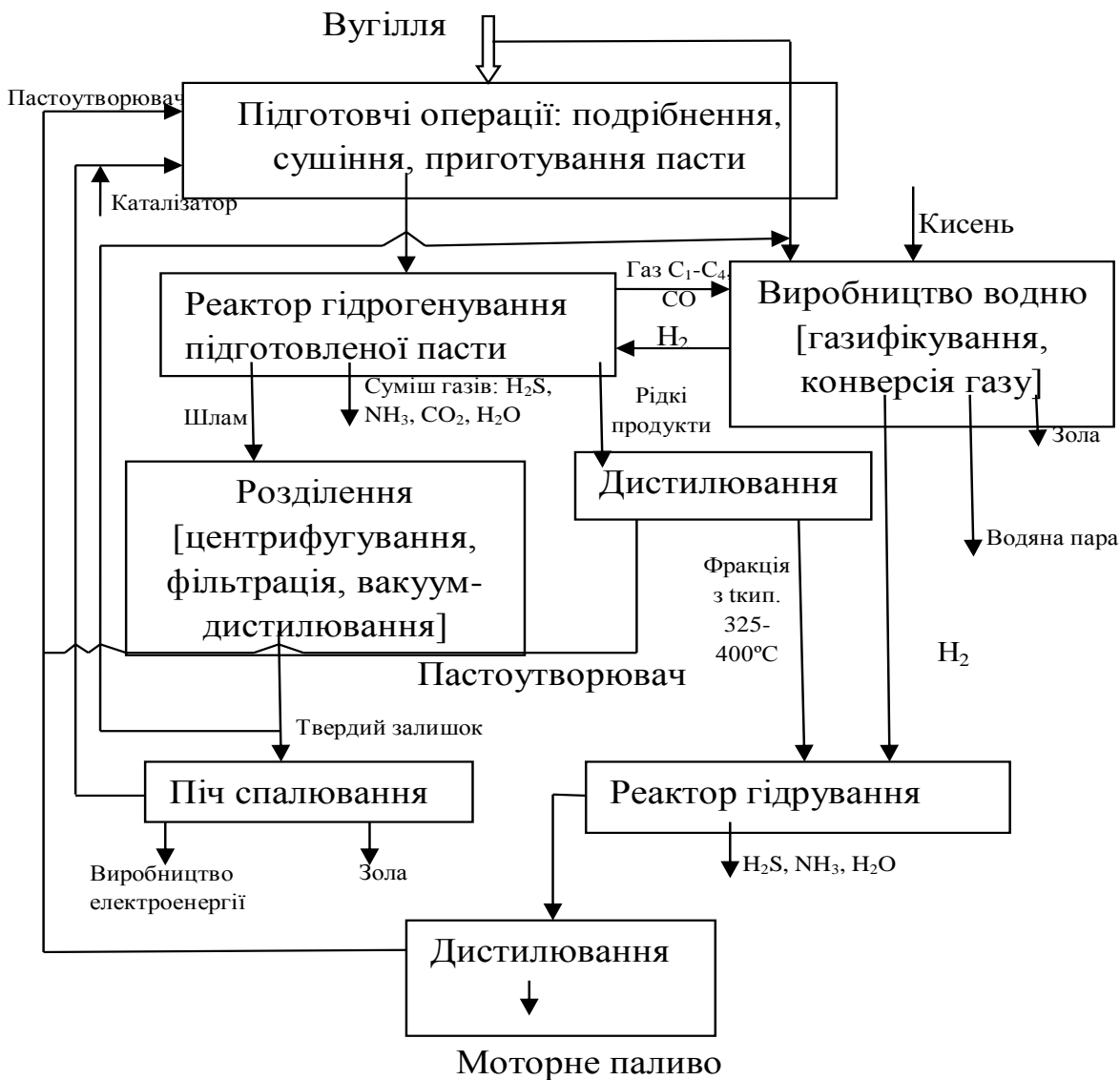


Рис. 2.6. Принципіальна технологічна схема процесу гідрогенування вугілля з метою виробництва моторних палив і проміжної сировини для органічного синтезу.

Таблиця 2.5

Порівняльна характеристика рідких продуктів різних процесів гідрогенування вугілля з характеристиками легкої нафти

Показник	Продукт рідинно-фазного гідрогенування за даними процесів				Легка аравійська нафта
	SRC-II	ERDS	H-Coal	ИГИ*	
Густина, кг/м ³	942,7	881,6	899,6	896,2	856,0
Компонентний склад, % мас.					
С	84,6	86,5	86,2	86,48	85,50
Н	10,50	11,20	11,20	11,43	12,60
N	0,80	0,30	0,50	0,22	0,20
S	0,30	0,10	0,30	0,62	1,70
O	3,80	1,90	1,80	1,25	-

*За даними процесу, розробленого «Институтом горючих ископаемых», Росія

5. Первинні рідкофазні продукти гідрогенувальної технології переробки вугілля (з виходом $\approx 10\%$) дещо відрізняються від первинного підготовленої нафти, як за показниками густини, так і за первневим складом, зокрема меншим вмістом гідрогену та сульфуру, високим вмістом нітроген- і оксигенвмісних сполук. Порівняльна характеристика первинних («нафтовидних») продуктів, одержаних за технологіями подібних процесів різних зарубіжних виробників представлена в табл. 2.5.

6. Наступним етапом цих технологій є процес гідрогенового очищення, первинних продуктів типу синтетичної нафти на спеціальних катализаторах, [за умови нагрівання і помірного тиску (процес так званого гідроочищення)]. Основні хімічні реакції гідроочищення: гідрогенування олефінів, гідрогеноліз S-, N- і O-вмісних сполук з перетворенням їх у газоваті продукти H₂S, NH₃ і H₂O (відділяють як газову фазу) за оптимізованих параметрів процесу: 300-320 °С, 4-5 МПа, об'ємній швидкості сировини - 2-3 год.⁻¹, за співвідношення H₂-газу : сировина в межах 300 : 1, вмісті H₂ в газі 75-90 % на нерухомому шарі катализатора будови Al-Ni-Mo-

му або Al-Co-Mo-му. При цьому одержують очищений узагальнений продукт «синтетичне паливо СП», який рекомендований до використання в якості синтетичного реактивного палива, яке за основними фізико-хімічними (за винятком показника густини) відповідає традиційному паливу РТ (ГОСТ 10227-86), допущеному до використання в авіації країнах, які відновили свою незалежність після краху СРСР. Менша густина синтетичного РТ обумовлена більшим вмістом у ньому «легких» парафінових і ізопарафінових вуглеводнів у порівнянні з традиційним РТ.

Таблиця 2.6

Порівняльна характеристика функціональних показників трьох типів синтетичних продуктів процесу переробки вугілля гідрогенуванням: а) первинного продукту (без очищення); б) реактивного палива типу «синтетичного РТ» як гідроочищеного; в) три фракції виділені із гідроочищеного палива

Показник	Первинний продукт	Продукти після гідроочищення				
		Узагальнений продукт СП	Фракційний продукт за $t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$			
			до 180	180-300	> 300	
Густина d_{20}^4 , г/см ³	0,8962	0,8572	0,7615	0,8640	0,8660	
Вміст сполук C_xH_y , % об. парафінів+нафтенів ароматичних	55	54,7	76,0	58,0	44,0	
	45	45,3	24	42	56	
Температура, до якої переганяються:						
	10 % продукту	183	141	100	198	310
%90 продукту	385	366	176	296	375	
Елементний склад, %						
	C	86,48	86,47	86,01	87,27	87,00
	H	11,43	12,79	13,98	12,65	12,52
S	0,62	0,05	0,01	0,03	0,06	
Вихід, %	50-80 від маси ОМ вугілля	96,6	13,0	45,4	41,6	

7. Ще одним фінальним етапом технології є дистилювання узагальненого продукту СП з розділенням його на три фракції (за значеннями температури кипіння: до 180 °С, 180-300 °С, > 300 °С), які рекомендовано використовувати як окремі компоненти різних палив, наприклад, бензинового, дизельного, котельного (табл. 2.6).

2.7. Біопалива

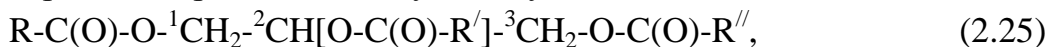
1. Біопалива – особливий вид енергоносіїв (естери, спирти), одержуваних із поновлювальної біосировини різного походження (зернових культур, картоплі, цукрових буряків, олій, жирів тощо). Серед різних за походженням біоолив особливе місце займають біопалива, які одержують хіміко-технологічними модифікуванням технічних олій, до яких умовно відносять дві базові для України – ріпакову (скорочено «ріпол») і соєву генномодифіковану (соєол-*лм*), а також допоміжну – рицинову (рицол). Крім того добре відомими і поширеними в олійно-жировій галузі є імпортуємі олії – пальмова (палол), бавовняна (бавол) та тунгова (тунгол).

2. Для розуміння мотиваційних аспектів використання саме технічних олій для одержання альтернативного виду енергоносіїв слід розглянути їх загальну характеристику в контексті критерію «будова – властивості – галузі використання». За своєю структурою олії – естери – продукти каталітичної взаємодії спиртів, в т. ч. і дво- чи три-атомних із карбоновими кислотами, в т. ч. і так званими вищими карбоновими кислотами загальної будови R-C(O)-OH жирними кислотами, скорочено ВЖК, зокрема триатомного спирту – гліцерину HO-¹CH₂-²CH(OH)-³CH₂-OH з найбільш типовими вуглеводневими ланцюгами довжиною R, що містять: частіше 17-16 (C₁₆, C₁₇), рідше 15-16 (C₁₅, C₁₆) вуглецевих атомів.

Розрізняють ланцюги R: а) ненасичені, які містять подвійні зв'язки -HC=CH-, позначають (:) відповідно: один -:1, два :2 і т.ин., наприклад C_{17:1}, C_{17:2}; б) насичені, які не містять подвійних зв'язків :O, наприклад C_{17:0}, C_{15:0}; в) один ненасичений зв'язок і

гідроксильну групу –ОН, як у випадку рицинової олії –R_{17:1}, ОН, має будову: CH₃-(CH₂)₅-CH(OH)-CH₂-CH=CH-(CH₂)₇-.

Отже, загальну формулу таких естерів, які називають триацил-гліцеридами, представляють у такому вигляді:



де фрагменти формули R-C(O)-, R'-C(O)-, R''-C(O)- називають ацильними залишками відповідних ВЖК.

Як видно з формули (2.25) їх три (звідси і назва «три-ацил»), причому вони дещо відрізняються між собою за енергетичною стабільністю (тобто стійкістю до впливу високих динамічних навантажень і температур): а) два досить стабільні ацили R-C(O)-, R''-C(O)-, зв'язані з первинними ОН-групами при первинних С-атомах (1 і 3) гліцеринової компоненти олійних естерів -O-¹CH₂- та ³CH₂-O-; б) один нестабільний ацил R'-C(O)- при вторинному С-атомі (2) -CH₂-²CH(-O-)-CH₂-. Саме відчутною різницею реакційної здатності естерних груп при первинних С1- і С3- та при вторинних С2-атомах триацилгліцеринів олій, а саме нестабільною, тобто з високою реакційною здатністю вторинною естерною групою ..-²CH[O-C(O)-R']-. Цим пояснюється практична неможливість безпосереднього використання власне олій як компонентів сучасних композиційних палив і мастильних матеріалів.

За жорстких умов експлуатації паливних систем двигунів чи систем вузлів тертя машин і механізмів з участю олій естерні їх групи при вторинному С-атомі і особливо зв'язок С-Н цих атомів є причиною появи у середовищі таких палив і олій осмолів, нагорянь, підвищення кислотного числа, а отже і посилення корозії металевих поверхонь тощо, що призводить до виходу із ладу відповідних систем.

3. Крім того, значний вміст у структурі триацил-гліцеринів ненасичених ацильних залишків (-CH=CH-), особливо з двома подвійними зв'язками (...-CH=CH-CH₂-CH=CH-...), породжує високу чутливість олій до реакції окиснення з перетворенням їх на низку окисненісних продуктів різної будови і специфічних фізико-

хімічних властивостей; зокрема смоловидних з підвищеною кислотністю, а отже і корозійною активністю по відношенню до металічних поверхонь відповідних експлуатаційних систем. Окиснювальна активність ненасичених арилів (як негативний чинник) різко посилюється за жорстких умов експлуатації систем у контакті із середовищем (палива, оливи), що містять олії (температура, вміст олій, турбулентність потоку середовища, а отже і вміст кисню тощо).

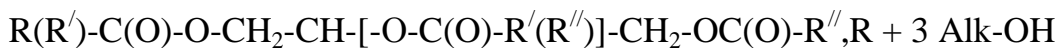
4. Таким чином, аналізуючи навіть поверхнево взаємозв'язок проблеми використання олій (в першу чергу як компонентів композиційних матеріалів) з точки зору критеріального чинника «будова – властивості – використання», можна зробити висновок, що фізико-хімічні властивості, функціональні характеристики олій та харчова чи технічна галузі їх використання залежать: а) з одного боку, від складу і властивостей ацильних залишків (похідних від відповідних ВЖК, зокрема стеаринової $C_{17}H_{35}COOH$, HSt, олеїнової $CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$, HOl, лінолевої $CH_3-(CH_2)_4-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$, HLin, рицинолевої $CH_3-(CH_2)_5-CH(OH)-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$, HRic, пальмової $C_{15}H_{31}COOH$, HPal, тощо), в першу чергу, від співвідношення насичених, ненасичених і поліненасичених ацилів; б) з іншого боку від наявності реакційно здатної естерної групи при вторинному C_2 -атомі гліцеринової компоненти естерів, а також зв'язку $\dots-^2C(-H)-\dots$ при цьому ж C-атомі.

Як показала практика, використання обох типів нових біосинтетичних продуктів, похідних від олій, в галузі ПМ матеріалів переконує в тому, що на сьогодні є лише один напрямок їх використання, а саме створення оптимізованих композиційних матеріалів відповідних типів: а) дизельних та реактивних палив з додаванням ефективних присадок; б) мастильних композицій різного призначення (моторних, трансмісійних, гідравлічних, індустріальних, технічних рідин, в т.ч. і гальмівних тощо) з додаванням певних функціональних присадок, часто так званого пакету присадок.

5. Епіцентром розв'язання проблеми переробки технічних олій є розробка раціональних і ефективних методів і технологій модифікування їх структури, спираючись на розуміння співвідношення позитивних і негативних аспектів функціональних властивостей олій, обумовлених специфікою їх триацил-гліцеринової (естерної) будови. Результативні дослідження даного завдання дозволяють окреслити найбільш актуальні, інноваційні методи за узагальненим напрямком під умовною назвою «процеси переестерифікування олій», тобто перебудови естерної їх структури з метою досягнення заданих або бажаних функціональних властивостей та експлуатаційних показників біосинтетичних матеріалів, одержаних у перебігу цих процесів.

Успіхи хіміко-технологічних досліджень цього напрямку дозволяють визначити найбільш актуальні і перспективні методи переестерифікації олій.

6. Метод алкоголізу-1 (буквально «розкладання алкоголями – спиртами») олій (частіше всього ріпакової) низькомолекулярними, водорозчинними, відомими в промисловій практиці спиртами загальної формули Alk-OH (де Alk – алкільні залишки CH₃-, C₂H₅- C₃H₇-): метиловим CH₃OH – метаноліз; етиловим CH₃-CH₂-OH – етаноліз, пропіловим CH₃-CH₂-CH₂-OH, чи ізо-пропіловим (CH₃)₂-CH-OH – пропаноліз за умов лужного каталізу (кращими каталізаторами є KOH та алкоголяти типу CH₃-ONa, C₂H₅-ONa тощо). Узагальнену сутність цього методу можна представити схемою рівняння оборотної реакції (↔):



Загальна формула олій, M≈900 як триацил-гліцеринів Спирти
одноатомні, M ≈ 50



Загальна формула біопалив-1 Гліцерин вторинний, (M = 92)

як естерів відповідних спиртів і

ВЖК, похідних від олій (M ≈ 300),

де M – молекулярні маси сировинних речовин (олій і спиртів) та продуктів реакції (біопалив і вторинного гліцерину); $R(R', R'')-C(O)-$ – ацильні залишки (похідні від відповідних ВЖК).

Слід відмітити деякі позитивні і негативні особливості цього методу. Хоча цей метод і дозволяє одержувати специфічний вид біопалив (умовно названих «біопалива -1» або «біо-ДП-1») як компонентів *якісних композиційних дизельних палив*, все ж таки досить несприятливими, хоча і оптимізованими, є умови реалізації (технології) методу, головні з них розглянемо детальніше.

7. Швидкість оборотної реакції (2.26) і практичний вихід продукту ($\eta_{\text{пр}}$) значною мірою залежать: як від молекулярної маси спиртів (Alk-OH), [найкращі результати одержують з метанолом CH_3OH , дещо гірші – з етанолом $\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$ тощо], так і від температури (з підвищенням її вихід зростає).

8. Аналіз рівняння реакції (2.26) вказує на три фізико-хімічні чинники зміщення її рівноваги в бік продукту – біопалива: а) використання значного надлишку спирту, як правило в 3-6 разів порівняно зі стехіометрією реакції; б) підвищення температури реакції, бажано вище $100\text{ }^\circ\text{C}$ (оптимально $120\text{-}160\text{ }^\circ\text{C}$); в) необхідність високої інтенсивності перемішування реакційної маси впродовж гетерогенного процесу (турбулентність потоку його рідин) з причини практичної нерозчинності таких спиртів в оліях (тобто необхідність штучної гомогенізації середовища).

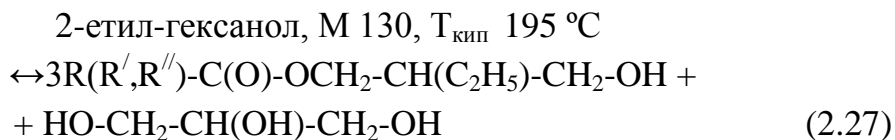
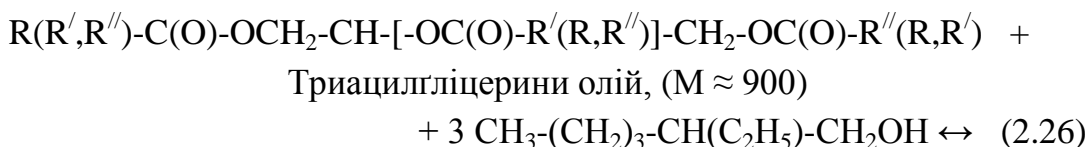
9. Ефективність використання одночасно всіх трьох чинників зміщення рівноваги низька, оскільки ці чинники є дещо відносно суперечливі за своїм впливом на хімічну реакцію (2.26) особливо у випадку використання еконебезпечного для людини метанолу (сильна отрута); обмеженість температурного режиму процесу температурою кипіння відповідно спирту ($64,5\text{ }^\circ\text{C}$ у випадку метанолу, $78\text{ }^\circ\text{C}$ у випадку етанолу тощо); значні витрати на техніку безпеки та процедуру очищення продукту від отруйного метанолу.

10. Функціональні властивості одержуваного за даним методом біопалива (зокрема із ріпола) є відносно сприятливими для

біопалива використання як потенційного компонента марки «біо-ДП-1» для виробництва композиційних дизельних палив (наприклад, марки «мін-біо (15 %)-ДП-1», тобто оптимізованих сумішей (композицій) традиційних дизельних палив, наприклад літнього (мін-ДПЛ) з певним вмістом біопалива (біо-ДП-1), встановленим експериментальним методом та виробничими випробуваннями на даному етапі в межах 5-25 % об. Результати випробувань цих трьох марок ДП, а саме: а) базового мінерального літнього – мін-ДПЛ; б) нового біопалива із ріпакової олії – біо-ДП-1; в) композиційного за складом – мін-ДПЛ + 15 % мас. біо-ДП-1, представлені в табл. 2.7.

11. Метод алкоголізу-2 олій (переважно ріпакової) одноатомними спиртами специфічної будови і властивостей, зокрема: а) з молекулярними масами (М) від М=74 і вище, тобто від С₄Н₉ОН; б) спиртами переважно *ізо*-структури, наприклад, *ізо*-бутанолом (СН₃)₂-СН-СН₂ОН, (М=74); 2-етил-гексанолом СН₃-(СН₂)₃-СН(С₂Н₅)-СН₂ОН (М=130); *ізо*-аміловим (СН₃)₂-СН-СН₂-СН₂-ОН, (М=88); в) важко розчинними у воді і обмежено розчинними в оліях; г) з певними температурними (Т) характеристиками, а саме: Т_{кип.} > 100 °С (*ізо*-бутанол – 108 °С, 2-етил-гексанол – 195 °С, *ізо*-аміловий – 131 °С), Т_{пл (кр.)} в межах (-20) °С ... (-117) °С; д) низькими значеннями критичної межі спалаху (приблизно 2-10 %).

Рівняння реакції такого типу розглянемо на прикладі алкоголізу ріполу 2-етил-гексанолом:



2-Етилгексиловий естер ВЖК як технічний Гліцерин вторинний біокомпонент палив, (М ≈ 394).

Таблиця 2.7

Порівняння основних функціональних характеристик різних типів
дизельних палив

Показник	Тип палива		
	Базове мін-ДПЛ ДСТУ 3868:2004	Нове із олії біо-ДП-1 ДСТУ 6081:2009	Композиційне мін- ДПЛ+15 % об. біо-ДП-1
Густина d , кг/м ³ , за 20 °С, не вище	830-860	860-900	845-870
В'язкість ν , мм ² /с, за 40 °С	3,5-6,5	5,0-8,0	4,7-6,2
Температура, °С: - початку кристалізації, не вище - каламутнення, не вище - спалаху в закритому тиглі, не нижче	-12 -5 42	-16 -8 80	-14 -7 48
Тепло $Q_{\text{спалювання}}$, МДж/кг, не менше	42,5	37,4	40,8
Термоокисна стабільність за 110 °С, 1 год, кількість осаду мг/100 см ³ палива, не більше	6,0	7,2	6,3
Корозійна стійкість на Cu- пластині за 50 °С, $\tau = 3$ год.	Витримує, клас 1	Витримує, клас 1	Витримує, клас 1
Кислотне число, мг КОН/100 г палива, не більше	0,6	0,7	0,65p
Йодне число, г J ₂ /100 г палива, не більше	4,0	105	7,5
Масова частка сірки, мг/кг, не більше	30	10	27
Коксованість 10 % залишку перегонки, %, не більше	0,35	0,30	0,33
Цетанове число, не менше	45	52	48
Колір, од. ЦНТ, не більше	2,0	2,5	2,2
Біороскладаємість, % не нижче	25	85	55

12. Біосинтетичні палива, які дозволяють одержувати естери ВЖК цим методом алкоголізу (умовно названі «біопалива-2» або

«біо-К-2»), а саме: *ізо*-бутилові, 2-етил-гексилові чи *ізо*-амілові естери ВЖК, похідні від олій (частіше ріполу), *дещо відрізняються за функціональними властивостями* від біопалив-1 (біо-ДП-1), що обумовлено більш високими значеннями їх молекулярних мас (M), а отже і в'язкості та $T_{\text{кип}}$. тощо. Тобто комплекс специфічних властивостей біопалив-2 обумовлює, в свою чергу, і галузеве їх використання, а саме: а) як технічні біорідини для галузі мастильних матеріалів, зокрема: для приготування мастильних композицій (коректування в'язкості, індексу в'язкості тощо); як розчинник для приготування розчинів присадок (окремого типу чи «пакету» їх); б) як компонент для приготування композиційних реактивних палив (авіаційних) на основі традиційних мінеральних палив (авіагасів) з додаванням біопалив-2 в межах 10-20 % об.

13.Методичні і технологічні основи такого алкоголізу-2 відрізняються від вище розглянутого алкоголізу-1 за такими провідними чинниками:

1) *каталізу*: кращі результати реакції досягаються за умов кислотного каталізу двох видів: а) гомогенного каталізу з використанням органічних сульфокислот, зокрема *n*-толуол-сульфокислоти (*n*-ТСК) в кількості 0,1-0,25 % мас.; б) гетерогенного, що реалізується на поверхні кислотних катіонітів типу сульфо-, фосфато- чи сульфо-фосфато-кислотних;

2) *температурним*, коли алкоголіз-2 олій спиртами з $T_{\text{кип}} > 110^\circ\text{C}$ дозволяє підвищувати швидкість і зміщувати рівновагу реакції за рахунок поетапного підвищення температури ($80^\circ \rightarrow 100^\circ \rightarrow 120^\circ \rightarrow 130^\circ \rightarrow 150^\circ\text{C}$);

3) *надлишковості спирту*: висока температура реакції сприяє зміщенню її рівноваги праворуч і за рахунок цього дозволяє значно знизити рівень надлишкового спирту приблизно до рівня 20-25 % мас.;

4) *екологічної безпеки*, яка, у випадку алкоголіза-2 олій, відповідає більш високому рівню безпеки порівняно з процесом

метанолізу у випадку алкоголіза-1 (значний надлишок досить отруйного метанолу з $T_{\text{кип.}} = 64 \text{ }^\circ\text{C}$).

14.Методи цілеспрямованого модифікування структури олій реакціями подвійного обміну між естерними молекулами олій і промислово доступними естерами (реакціями естеролізу), що спрямовані на отримання біопалив зі спеціальними властивостями. Метод, в основі якого лежить каталітична реакція подвійного обміну (або повного переестерифікування) між триацилгліцеринними естерами олій $R,R',R''\text{-C(O)-OCH}_2\text{-CH-[-O-C(O)-R',R'',R,]-CH}_2\text{-O-C(O)-R,R'',R}$ і промислово доступними естерами загальних формул $R\text{-C(O)-O-Alk}$ (моно-естерами) або $\text{Alk-O-(O)C-R-C(O)-O-Alk}$ (діестерами), похідними від найпростіших одно-основних чи дво-основних кислот, наприклад, ацетатної $\text{CH}_3\text{-C(O)-O-Alk}$, маленової $\text{CH}_2\text{-(C(O)-OC}_2\text{H}_5)_2$, адипінової $\text{H}_3\text{CO-C(O)-(CH}_2)_4\text{-C(O)-OCH}_3$, фталевої $\text{C}_6\text{H}_4\text{-[C(O)-OC}_4\text{H}_9]_2$ тощо і найпростіших одноатомних спиртів загальної формули Alk-OH , де $\text{Alk: CH}_3\text{-, C}_2\text{H}_5\text{-, C}_3\text{H}_7\text{-, C}_4\text{H}_9\text{-}$.

Рівняння даної реакції можна представити узагальненою схемою: $R\text{-C(O)-O-R}' + R''\text{-C(O)-OAlk} \rightarrow R\text{-C(O)-O-Alk} + R''\text{-C(O)-O-R}'$, (2.28) а сам процес умовно назвати «процесом каталітичного естеролізу», тобто перебудови естерів олій оптимально підібраними естерами визначених будови і властивостей. Причому, хоча така реакція переестерифікування може здійснюватись за умов двох типів каталізу (як за лужного, так і кислотного), практика показала, що більш ефективним є кислотний у двох його варіантах: а) гомогенний – в присутності ароматичних сульфо кислот, наприклад, пара-толуол-сульфо кислоти (*n*-ТСК); б) гетерогенний – в присутності кислотних катіонітів з кислотними групами: сульфо-, фосфато- чи сульфо-фосфатними.

Серед декількох практично важливих методів цілеспрямованого хімічного модифікування недосконалих за певними критеріальними вимогами трибології і хімотології ПМ матеріалів триацилгліцеринно-естерних структур олій реакції подвійного обміну займають провідне місце, оскільки найбільш повно і всебічно

задовільняють умовам, поставленими перед методами модифікування молекул олій, сприяючи одержанню функціонально більш досконалих і оптимізованих, композиційних за складом і властивостями біосинтетичних продуктів.

15. Техніко-економічний аналіз методу естеролізу технічних олій слід розглядати в контексті низки чинників, які в його перебігу реалізуються:

1) *Ресурсо-заощаджувачий*, оскільки раціонально використовуються екологічно безпечні і порівняно доступні та дешеві сировинні ресурси: з одного боку, поновнювальна сировина – технічні олії, а з іншого боку, промислово відомі алкіл-ацетати, похідні від оцтової, малонної, адипінової, фталевої кислот і відповідних спиртів, які характеризуються виключно сприятливими значеннями однієї з найважливіших їх характеристик – температури кристалізації, а саме в межах (-60 °C)...(-80 °C).

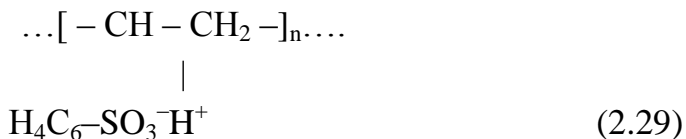
2) *Екологічний*, оскільки одержують і використовують екологічно безпечні продукти – базові біокомпоненти з високою біорозкладаємістю – складові екологічно більш безпечних композиційних палив і мастил.

3) *Енергетичний*, оскільки новий біокомпонент є, в тому числі, і енергоносієм, який сприяє енергозаощадливості всієї галузі ПМ матеріалів.

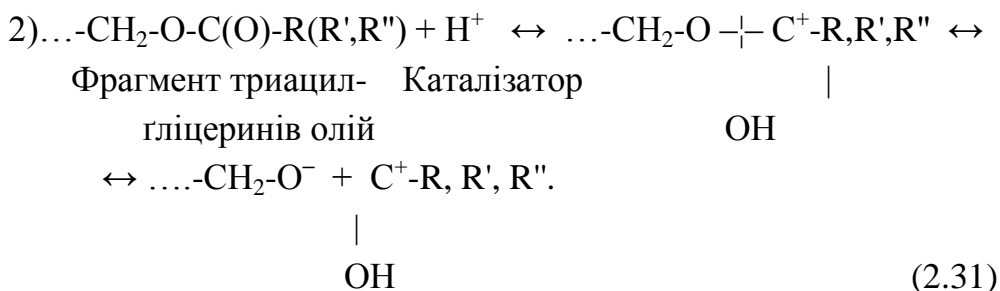
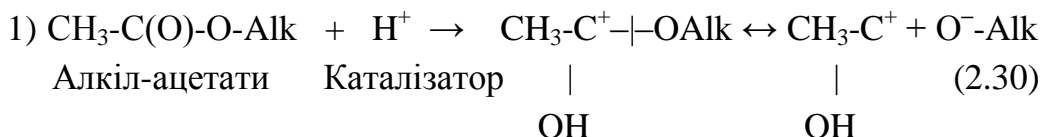
4) *Термодинамічний*, оскільки такі реакції є оборотними і отже, треба передбачати заходи, які сприятимуть зміщенню рівноваги процесу у бік продукту реакції, а саме: а) понижувати енергію активації за рахунок експериментально підібраного найбільш сприятливого каталізатора; б) збільшувати концентрацію (зверх розрахованої за рівнянням) одного із сировинних продуктів, наприклад, відповідних промислових естерів чи дієстерів, оскільки саме вони в оптимально підібраній кількості у складі біокомпонента сприятливо впливають на його функціональні властивості.

16. Механізм кислотного каталізу реакції подвійного обміну подібний до механізму прямого естерифікування, де каталізатором

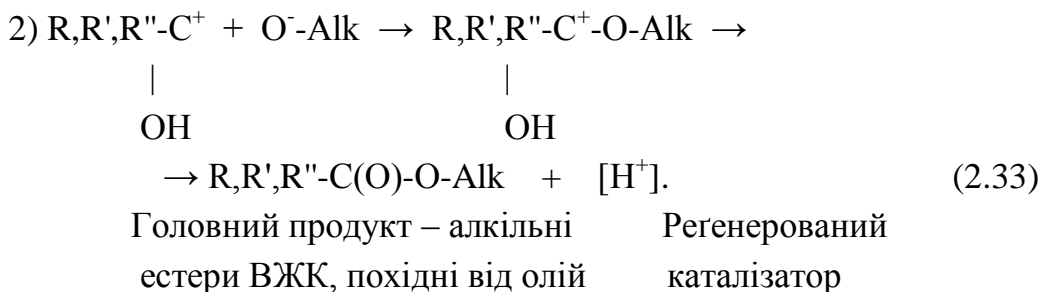
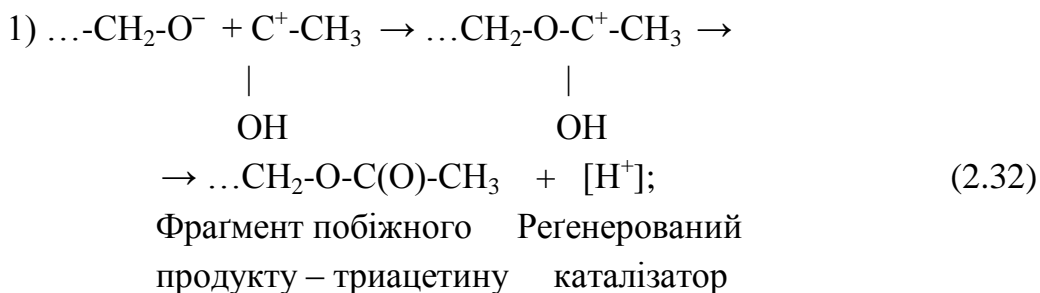
служать йони H^+ , похідні від *n*-ТСК чи кислотних катіоннообмінних смол, наприклад, сульфідованого полістиролу:



а) Початковим є етап, коли обидва типи естерів взаємодіють з каталізатором із формуванням енергоактивних заряджених частинок:



б) Далі протилежно заряджені частинки взаємодіють за принципом обміну йонів:



17. Метод естеролізу олій характеризується певними визначальними особливостями:

1) *По-перше*, є можливість прогнозувати ціленаправлений вибір естерних реагентів (неолійних) з метою одержання біокомпонентних продуктів певного призначення, а саме: а) біопалив як компонентів композиційних дизельних і реактивних палив; б) технічних біорідин та біоприсадок до композиційних ПМ-матеріалів.

Саме з цієї точки зору метод естеролізу пропонується використовувати за двома практично важливими варіантами:

а) естероліз олій ацетатами $\text{CH}_3\text{-C(O)-O-Alk}$ з найпростішими алкільними залишками Alk: $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, рідше $-\text{C}_3\text{H}_7$ та $-\text{C}_4\text{H}_9$; наприклад, метил-ацетатом, етил-ацетатом тощо, з метою одержання біопалив загальної формули R-C(O)-OAlk + триацетил-гліцерин (триацетин);

б) естероліз олій промисловими діестерами типу малонового ефіру (діетил-малонату) $\text{CH}_2\text{-[C(O)OC}_2\text{H}_5\text{]}_2$; дибутил-фталату $\text{C}_6\text{H}_4\text{-[C(O)OC}_4\text{H}_9\text{]}_2$; диметил- (чи діетил-адипінату) $\text{CH}_3\text{-O-C(O)-(CH}_2\text{)}_4\text{-C(O)-OCH}_3$ тощо з метою одержання технічних біорідин як компонентів для нових присадок до композиційних палив та мастильних композицій;

2) *По-друге*, не має необхідности у такій трудовмісткій технологічній заключній операції (як розділення реакційної маси після реакції), оскільки одержаний продукт є композицією споріднених речовин – естерів добре взаємно розчинних і функціонально синергетично впливаючих на якісні показники паливних і мастильних матеріалів. При цьому проста заключна операція зводиться до відфільтровування твердофазного катіонітного каталізатору та промивання реакційної маси водою і висушування композиційного продукту.

3) *По-третє*, естероліз олій промисловими метиловими естерами (наприклад, метил-ацетатом, диметил-адіпінатом тощо) дозволяє одержувати функціонально найбільш якісне біопаливо –

характеристиками буде корисним компонентом у складі композиційного біосинтетичного продукту. Прийнято як оптимальний 20 % мас. надлишок алкілацетатів. Тоді витрата етилацетату (а) складе:

$$m' = 298 \cdot 1,2 \approx 358 \text{ г або } V' = 358/0,900 = 398 \text{ мл.} \quad (2.35)$$

де $V' = m'/d$, d – густина етилацетату, $d^{20} = 0,900 \text{ г/см}^3$.

У такому процесі одержують композиційний продукт певної кількості ($m_{\text{пр.}}$):

а) теоретично (за 100 % виходу) за рівнянням реакції (2.34): $m'_{\text{пр.}} = 1290 \text{ г}$;

б) практичний вихід за експериментальними даними досягає приблизно 85 % від теоретичного, тобто реально одержують: $m_{\text{пр.}} = 1290 \cdot 0,85 \approx 1096 \text{ г}$ головного продукту.

Рівняння реакції (2.34) та умови її реалізації (як оборотного процесу), який не завершується повним перетворенням сировинних продуктів на бікомпонентний головний продукт), показує, що реальний продукт процесу буде чотирикомпонентним такого складу:

1) головний двокомпонентний продукт: етил-естери ВЖК, похідних від олій та триацетин: $m = 1096 \text{ г}$;

2) залишкові компоненти:

а) олії масою 150 г, оскільки за умов 85 % виходу із 1000 г взятих для реакції олій вступило в реакцію лише 850 г;

б) етилацетат масою 105 г, який складається із двох частин: тієї маси його, яка не вступила в реакцію $m_{\text{ет-ац надл.}} = 298 \text{ г} - 253 \text{ г} = 45 \text{ г}$, де 298 г – маса за 100 % виходу, а 253 г – маса за 85 % виходу ($298 \cdot 0,85 = 253 \text{ г}$); а також маси 20 % надлишку етилацетату, взятого зверх розрахованого (298 г), отже $m_{\text{ет-ац надл.}} = 45 + 60 = 105 \text{ г}$.

3) Таким чином, одержаний в процесі подвійного переестерифікування чотирикомпонентний продукт має склад: $m_{\text{прод.}} = 1096 \text{ г} + 150 \text{ г} + 105 \text{ г} = 1351 \text{ г}$. Важливо, що кожний з компонентів продукту в суміші виконує необхідну позитивну функцію, зокрема:

а) всі біосинтетичні естерні компоненти добре сумішуються між собою, утворюючи стабільне гомогенне середовище естерного біопалива;

б) продукт містить два компоненти з досить низькими температурами топлення (кристалізації, $t_{пл.}$, °C), а саме: триацетин – (-78 °C) із вмістом 15,3 % мас.; тиск насиченої пари – 100 мм рт ст. (27 °C), надлишковий етилацетат – (-82 °C), $t_{кип.}=77$ °C, із вмістом 7,5 % мас.

Саме ці два компоненти забезпечують реалізацію провідних вимог до матеріалів галузі ПМ-матеріалів, а саме: максимально низькі значення $t_{пл.}$ ($t_{пл.продукту} \approx -45$ °C); високі значення тиску насиченої пари за стандартних умов та низькі температури спалаху, що важливо саме для палив.

Матеріальний баланс процесу естеролізу подано в табл. 2.8

Таблиця 2.8

Матеріальний баланс процесу подвійного обміну між естерами олій і етилацетатом

Поступило	Моль	Маса, г	Об'єм, мл	Одержано	Моль	Маса, г	% мас.
Олій	1,13	1000	1060	Етилові естери ВЖК від олій	2,8	887,0	66
Етил-ацетат	4,10	358	398	Триацетин	0,96	209	15,3
Каталізатор	0,01	2-3	-	Олія залишкова	0,17	150	11,2
				Етил-ацетат залишковий	1,19	105	7,5
				Каталізатор	0,01	-	-
Сировина	5,24	1360	1458	Композиційний продукт «біо-К1»	5,13	1351	100

19. Техніко-економічною перевагою технологічного процесу одержання такого чотирикомпонентного біопродукту із олій є відсутність потреби у використанні складних процесів і апаратів і, відповідно, вартісних операцій розділення суміші на окремі фракції і

компоненти. Тобто, не має необхідности розділяти чотирикомпонентний біосинтетичний продукт хоча б на дві фракції: а) малу за масою і об'ємом ($\approx 10-12\%$) фракцію з двох залишкових сировинних продуктів, що не вступили у реакцію: олію і етилацетат (чи метилацетат), в т.ч. і надлишково взятий; б) фракцію основного двокомпонентного продукту реакції, а саме: етилових (чи метилових) естерів ВЖК і триацетину).

Цей важливий техніко-економічний чинник обумовлений синергетичним поєднанням сприятливих значень провідних функціональних властивостей: а) доброї суміщуваності їх в композиції; б) низькими температурами кристалізації кожного з компонентів; в) високими значеннями тиску насиченої пари тощо.

20. Рекомендації стосовно перспектив використання нових біосинтетичних продуктів процесів естеролізу спираються на результати експериментальних досліджень, а саме, як екологічно безпечний і ресурсозберігаючий, добре суміщуваний з базовими мінеральними і синтетичними матеріалами *компонент для виробництва композиційних палив і мастил* шляхом додавання до базових матеріалів нового продукту, починаючи, зокрема з 10 до 12 % об. для палив (дизельних чи реактивних авіаційних) та від 20 % до 50 % об. для оливо (моторних, гідравлічних чи трансмісійних для автотранспорту).

Новий біокомпонент з умовною назвою «біо-К-1», одержаний із ріполу і етил-ацетату використано для приготування експериментального зразка композиційного дизельного палива на основі базового мін-ДПЛ і 15 % об. біокомпонента «біо-К-1».

Випробування такого зразка показало, що за експлуатаційними характеристиками нове композиційне паливо «мін-ДПЛ+біо-К-1-15 %» не поступається базовому паливу і, крім того, досягається вища біорозкладаємість його (до 60-65 %).

21. Відповідно до внесених до базового палива мін-ДПЛ 15 % об. нового продукту «біо-К-1» та з урахуванням вмісту у ньому

окремих компонентів (див. табл. 2.8) склад композиційного палива «мін-ДПЛ+біо-К1» буде таким:

а) етилових естерів ВЖК, похідних від сировинних олій, наприклад, ріполу: $0,15 \cdot 0,66 = 0,099 (\approx 0,1)$ або ≈ 10 % об.;

б) триацетину: $0,15 \cdot 0,152 \approx 0,023$ або 2,3 % об.;

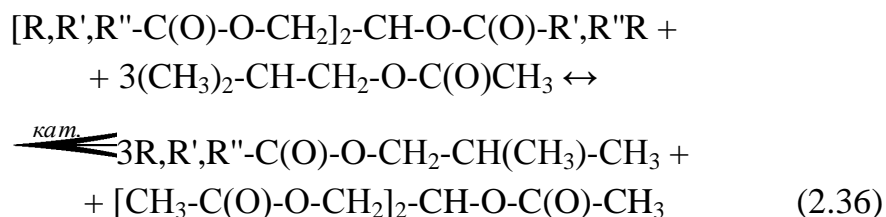
в) етилацетату: $0,15 \cdot 0,075 \approx 0,011$ або 1,1 % об.;

г) олія (ріпол): $0,15 \cdot 0,112 \approx 0,017$ або 1,7 % об.;

ґ) в суміші це складає 0,15 або 15 % об.;

д) решта – «мін-ДПЛ» – 0,85 або 85 % об.

22. Реакції подвійного обміну технічних олій (ТО) ізо-бутил-(чи втор-бутил-) ацетатами за умов відповідного каталізу (кислотного H^+ , *n*-ТСК, катіонні смоли чи лужного OH^- , CH_3O^-) описуються такою узагальненою схемою рівняння:



Вихідні продукти: триацилгліцерини ТО: ріполу, соєолу-*гм* та їх комполів з рицолом, наприклад, ріприцолу-20, ($M_{сер} \approx 886$) та ізо-Бутилацетат (або втор-бутил-ацетат, $C_2H_5-CH(CH_3)-O-C(O)CH_3$) ($M=116$); кінцеві продукти: головний продукт (пр.1) – ізо- (чи втор-) бутилові естери ВЖК від олій, ($M_{сер} \approx 336$) та побічний продукт (пр. 2) – триацетин $C_9H_{14}O_6$, $M \approx 218$; $t_{пл.} = -73^\circ C$; $d^{20} = 1,16$ г/см³.

Витрати ізо-бутил-(чи втор-бутил)- ацетату в розрахунку на 1 кг олій складає 393 г, а з урахуванням 20 % їх надлишку – 472 г (або 550 мл).

23. Одержують композиційний продукт, який, відповідно до рівняння реакції (2.36) складається з двох основних і двох побічних компонентів. Основні компоненти: а) ізо-бутилові естери ВЖК (ізо-БутВЖК в кількості 967 г за умови 85 %-го виходу продукту у розрахунку на 1 кг взятого ріполу; б) триацетин в кількості 209 г за тих же умов.

Загалом двокомпонентного продукту власне реакції ($m_{\text{пр.}}$) одержують:

$$m_{\text{пр.}} = m_{\text{пр.1}} + m_{\text{пр.2}} = 967 + 209 = 1176 \text{ г.} \quad (2.37)$$

Побічні компоненти композиційного продукту, а саме олія і *ізо*-бутил-ацетат, присутність яких обумовлена тим, що вони залишаються як реагенти, що не прореагують у перебігу реакції, оскільки вона є оборотною (тобто до кінця йти не може), але створюють сприятливі умови для її перебігу.

24. Одержують чотирикомпонентний композиційний продукт даного процесу ($m_{\text{ком.пр.}}$), що складається із:

а) двокомпонентного продукту власне реакції $m_{\text{пр.}} = 1176 \text{ г.}$;

б) двокомпонентного залишку сировини (олій і *ізо*-Бут-Ац): $m_{\text{зал.}} = 288 \text{ г.}$; звідки маса композиційного продукту становить:

$$m_{\text{ком.пр.}} = 1176 + 288 = 1464 \text{ г.} \quad (2.38)$$

Особливості чотирикомпонентного композиційного продукту даного процесу:

а) всі біосинтетичні естерні компоненти добре суміщуються між собою і не розділяються під час тривалого зберігання;

б) продукт добре суміщується з мінеральними і синтетичними олівами;

в) продукт містить два компоненти з досить низькими температурами топлення (кристалізації, $t_{\text{пл.}}$, °C), а саме: – триацетин з $t_{\text{пл.}} = -78 \text{ °C}$ і вмістом 14,3 % мас.; тиск насиченої пари – 100 мм рт. ст. (27 °C);

г) надлишковий *ізо*-Бут-Ац з $t_{\text{пл.}} = -98,9 \text{ °C}$ і вмістом 9,4 % мас., тиск насиченої пари – 1,7 кПа (20 °C), леткість за відношенням до етеру – 7,7; в'язкість $\nu_{20} = 0,83 \text{ мм}^2/\text{с.}$; $\nu_{100} = 0,34 \text{ мм}^2/\text{с.}$

Саме ці два компоненти забезпечують реалізацію провідних вимог до ПМ-матеріалів, а саме: максимально низькі значення $t_{\text{пл.}}$ ($t_{\text{пл.продукту}} \approx -42 \text{ °C}$), високі значення тиску насиченої пари за стандартних умов та низьку температуру спалаху (для палив).

Матеріальний баланс процесу естеролізу олій Бут-ацетатом подано в табл. 2.9.

Таблиця 2.9

Матеріальний баланс процесу подвійного обміну
(переестерифікування) між естерами олій і *ізо*-бутил-ацетатом

Поступило	Моль	Маса, г	Об'єм, мл	Одержано	Моль	Маса, г	% мас.
Ріпол	1,14	1000	1056	<i>ізо</i> -бутилові естери ВЖК від олій	2,90	967	66,1
<i>ізо</i> -Бутил-ацетат	4,07	472	550	Триацетин	0,96	209	14,3
Каталізатор	0,01	2-3	-	Ріпол залишковий	0,17	150	10,2
				<i>ізо</i> -бутилацетат залишковий	1,19	138	9,4
				Каталізатор (відмито)	0,01	-	-
Сировина	5,22	1475	1606	Композиційний продукт «біо-К-2»	5,23	1464	100

Технологічний процес одержання даного біопродукту «біо-К-2» характеризується тими ж техніко-економічними перевагами, що й процес одержання продукту «біо-К-1», а саме:

а) немає потреби у розділенні отриманої після промивання і висушування суміші на окремі фракції і біосполуки;

б) кожна із сполук суміші вносить свій сприятливий вплив на формування оптимальних функціональних властивостей біопродукту, як якісного, екологічно безпечного компонента палив і мастил.

Експериментально доведено, що найбільш раціональними і ефективними напрямками використання нового продукту «біо-К-2» як ресурсо- і енерго-заощаджуючого та екологічно безпечного (високої біорозкладаємости) для галузі ПМ-матеріалів зокрема, як й біокомпонент для одержання відповідних матеріалів:

а) композиційних мастильних матеріалів (олив), зокрема моторних, трансмісійних, гідравлічних тощо, як низьков'язкісна технічна біорідина;

б) композиційних мінерально-біосинтетичних палив, зокрема дизельних, для реактивних двигунів тощо.

Новий продукт «біо-К-2» використано в обсязі 15 % об. для приготування експериментального зразка композиційного палива для реактивних авіадвигунів на основі традиційного авіагасу марки ТС-1 з умовною назвою «ТС-1–біо-К2-15».

Аналіза визначених за стандартними методиками основних функціональних характеристик нового біопалива (табл. 2.10) переконує в доцільності такого використання продукту «біо-К-2».

25. Ріпакова олія (ріпол) стає все більш привабливою як поновлювальна сировина для переробки її на біо-компоненти композиційних паливних та мастильних матеріалів, а також проміжні продукти для хімічної і нафтохімічної промисловостей.

26. Найбільш перспективним з точки зору сучасної комплексної проблеми ресурсо- і енергозбереження та екобезпеки напрямком переробки ріпола є виробництво біопалива або компонентів для композиційних мінерально-біосинтетичних палив (мін-біопалив). Використання 1 л дизельного палива (ДП) супроводжується виділенням 3 кг CO₂, тоді як біо-дизельного палива (біо-ДП) – 0,5 кг. В оцінці техніко-економічної доцільності переробки ріполу на біопаливо виходять із співвідношення переваг і недоліків процесів його виробництва і раціонального використання, які вже чітко встановлені.

27. Перевагами біопалива є:

а) поновлюваність сировини з урахуванням використання малопродатних земель;

б) екологічна безпека як на етапі виробництва, так і на етапі використання;

в) найнижчі техніко-економічні витрати серед низки альтернативних видів палив.

Таблиця 2.10

Порівняння основних функціональних характеристик нового біокомпонента «біо-К-2» та авіапалив для реактивних двигунів: авіагасу ТС-1 і композиційного авіагасу «ТС-1–біо-К2-15»

Показник	Матеріали		
	Базовий авіагас ТС-1	Біокомпонент «біо-К-2»	Композиційне паливо «ТС-1–біо-К2-15%»
Густина за 20 °С, кг/м ³ , не менше	775	860-870	780-782
В'язкість ν_{20} , мм ² /с, не менше	1,25	7,8	1,75-1,78
В'язкість ν_{40} , мм ² /с, не більше	16	36	18,3-18,7
Тепло спалювання $Q_{\text{спал.}}$, кДж/кг, не менше	43120	37500	43100-43110
Кислотне число, мг КОН/100 см ³ , не більше	0,7	0,5	0,685-0,680
Йодне число, г J ₂ /100 г, не більше	3,5	105	10,6-11,0
Температура спалаху в закритому тиглі, °С не менше	28	80	28,7-29,0
Температура початку кристалізації, °С не більше:	-55	-35	-53,8 ÷ -53,5
Термоокисна стабільність за 110 °С, $\tau = 1$ год., осад мг/100 см ³ , не більше	18,0	6,0	17,3-17,5
Температура, °С не вище:			
– застигання	-10	-12	-13
– каламутнення	-5	-6	-6,5
Корозія на Сu-пластинці за 100 °С, $\tau = 3$ год	Витримує, клас 1	Витримує, клас 1	Витримує, клас 1
Біороскладаємість за вимогами СЕС, %	10-15	85-90	50-55
Авіагас ТС-1 відповідає вимогам ДСТУ 320.001 499 43.011-99 (К.: 1999 р.). Біокомпонент «біо-К-2» (так само як «біо-К-1») відповідає вимогам до біопалив як естерів ВЖК олій і жирів ДСТУ 6081-2009 (Держспож. ст-т, К.: 2009 р. Композиційний авіагас «ТС-1–біо-К2-15 %» має склад: 850 мл палива ТС-1 + «біо-К-2» – 150 мл і відповідає усередненим вимогам обох ДСТУ.			

Серед недоліків відмічають: а) за певними функціональними показниками біопаливо поступається якості мінерального палива (табл. 2.11); б) виробничі витрати на одиницю біопалива на 10 % вищі; в) виникає необхідність переналаштовувати роботу двигуна (зокрема форсунок); г) прискорюються процеси корозії металів деталей двигуна та старіння гумових деталей; г) виникає необхідність частішої заміни моторної оливи.

28. Виходячи із аналізу інформації про переваги і недоліки використання «чистого» біопалива як дизельного, накопичених на основі експлуатаційної практики, можна стверджувати про техніко-економічну його недоцільність. В той же час світовою практикою переконливо доведена доцільність більш раціонального і ефективного використання біопалива як компонента оптимізованих композиційних мін-біо-ДП. Порівняння основних функціональних показників трьох типів дизельних палив, а саме: традиційного Мін-ДП, Біо-ДП (метилових ефірів ВЖК, похідних від ріпола) та однієї із оптимізованих композицій дизельних палив – Мін-біо (25 % об.)-ДП представлено в табл. 2.11.

Аналіз результатів, представлених у табл. 2.11, переконує у тому, що переробка ріполу на біокомпоненти для композиційних палив (як дизельних, так і реактивних) є найбільш перспективним напрямком розв'язання екологічних і енергетичних проблем.

29. Визначальною особливістю даного напрямку технічного прогресу в галузевому та функціональному матеріалознавстві є його сприятливість до перманентного інноваційного розвитку з досягненням необхідного рівня екобезпеки та ефективності раціональних шляхів використання нових матеріалів. Підтвердженням саме цієї особливості є широкий фронт сучасних інноваційних розробок зарубіжних, всесвітньо відомих корпорацій галузей паливо-мастильних матеріалів, хімічної і нафтохімічної промисловостей, зокрема: Mobil, Shell, Esso, British Petr., Lubrizol, U.S. Lubricants Inc., Techni-Lube Comp., Chevron, Texaco, Liqui-Moly, Innospec Speciality Chem., DL Engineering Ukr. тощо.

Таблиця 2.11

Порівняння основних функціональних показників трьох типів
дизельних палив (ДП)

Показники	Значення показників для палив		
	Мін-ДПЛ	Біо-ДП-К1	Мін-біо (25 % об.)-ДП
Густина, кг/м ³ за 20 °С	825-835	870-880	840-847
В'язкість, мм ² /с за 20 °С	3,80-4,20	7,80-8,30	4,35-4,70
Поверхневий натяг, Н/м за 20 °С	(26,5÷27,5)·10 ³	(30,0÷31,5)·10 ³	(27,7÷30,5)·10 ³
Цетанове число, не менше	44-45	48-49	46-47
Температура спалаху, °С, не більше	58-62	54-57	57,5-58,2
Температура застигання, °С, не більше	-9,0...-10,5	-8,0...-9,5	-8,5...-9,0
Коксуємість залишку, % не більше	0,50...0,55	0,25...0,30	0,40...0,45
Кислотне число, мг КОН/г	0,05...0,06	0,45...0,55	0,08...0,09
Вміст сірки, % не більше	0,2...0,3	0,015...0,02	0,12...0,17
Корозія, мідна пластина	Витримує	Витримує	Витримує
Вміст води, %	Відсутній	Відсутній	Відсутній
Вміст гліцерину, % не більше	-	0,25...0,35	0,05...0,07
Теплота спалювання, МДж/кг (нижня межа)	42,0...44,0	37,0...39,0	40,0...42,0

30. Провідними темами інноваційних розробок дослідників у контексті методів і технологій переробки технічних олій є одержання:

1) *біокомпонентів для композиційних палив:* а) для дизельних (мін-біо-ДП); б) для реактивних (мін-біо-РП); в) для котельних і пічних;

2) *базових біоолив та біоолив-присадок* (типів S-, SP-, SPN-, SPB- тощо) для виробництва якісних мастильних композицій з використанням традиційних базових олив (мінеральних, синтетичних) та присадок;

3) *присадок до базових матеріалів галузі, моно- і поліфункціональних призначень, які суттєво покращують експлуатаційні показники композиційних матеріалів: а) дизельних і реактивних палив; б) мастильних композицій.*

31. Результатами прикладних досліджень доведено поліаспектне значення нових біосинтетичних матеріалів із технічних олій для декількох галузей економіки, але, в першу чергу, для галузі паливно-мастильних (ПМ) матеріалів, **зокрема вони дозволяють:**

1) *розробити і впровадити у виробництво новітні технологічні процеси їх одержання і сприяти внутрішньому споживанню таких олій як ріпол, сосол-гм та рицол як поновлювальної сировини;*

2) *інноваційно оновлювати асортимент вже набутих консервативності традиційних паливно-мастильних матеріалів, зокрема за рахунок доброї суміщуваності нових матеріалів із мінеральними;*

3) *позитивно впливати на рівень провідних функціональних показників палив, а саме: октанове число бензинів і метанове число дизелів;*

4) *забезпечити тривалу і надійну роботу відповідних двигунів (і особливо паливних їх систем) за рахунок зниження зносу пар тертя та підвищення якості палив;*

5) *збільшення терміну служби (експлуатації) вузлів тертя машин і механізмів за рахунок більш якісних мастильних композицій з використанням «біосинтетики»;*

б) *покращувати низькотемпературні властивості нових композиційних палив (а, отже, і прокачуваності в системі спалювання) за рахунок низьких значень температури застигання біосинтетичних компонентів (наближуються до $t_{заст.}$ якісних гідрокрекінгових палив);*

7) *підвищувати антикорозійні властивості оптимізованих за складом і властивостями композиційних палив і мастил;*

8) *знижувати кількість викидів шкідливих речовин з продуктами спалювання палив та за рахунок підвищення біорозкладаємості мастильних матеріалів;*

9) *розв'язувати регіональні проблеми енергозабезпечення за рахунок формування твердих чи рідких композиційних палив на основі комбінування дешевих агро- і лісовідходів і технічних біокомпонентів (пічних, котельних).*

32. Серед низки визначальних функціональних характеристик мастильних матеріалів особливе місце займає така характеристика, як діапазон температур, за яких можливе їх використання в галузі (табл. 2.12).

Температура деструкції ($t_{\text{дестр.}}$) характеризує термічну стабільність (збережуваність будови і властивостей) олів і олій, а також їх випаровуваність за температур вище 100 °С, зменшення втрат і збереження задовільних змащувальних властивостей за умови допустимо високих температур.

33. Визначальними характеристиками мастильних матеріалів (ММ) є також їх в'язкість та похідний від неї – індекс в'язкості (ІВ), від значень яких залежить функціональна (трибологічна) якість олів, зокрема здатність утворювати змащувальні плівки хоча б задовільної товщини і стійкості до навантажень і температури між контактуючими поверхнями вузлів тертя. Практично встановлені робочі діапазони значень кінематичної в'язкості ММ за умови 40 °С (ν_{40} , cSt або $\text{мм}^2/\text{с}$), для яких пропонуються оптимальні умови їх експлуатації, зокрема:

$\nu_{40} < 100$ cSt	досить низькі температури, висока швидкість, низькі навантаження на вузол тертя
ν_{40} в межах 100-200 cSt	середні значення температури, швидкості і навантажень, «ММ для авт»
ν_{40} в межах 200-500 cSt	середня швидкість, але навантаження – від середнього до високого, «промислові ММ»
ν_{40} в межах 500-1000 cSt	низька швидкість, важкі навантаження,

$\nu_{40} > 1000 \text{ cSt}$

«важкі промислові ММ»

дуже низька швидкість, дуже важкі навантаження

Таблиця 2.12

Діапазон робочих температур ($t, ^\circ\text{C}$), за яких можливе використання базових оливо і деяких олій та їх відносна вартість

Базові оливи та олії	Номинальний робочий діапазон температур ($t, ^\circ\text{C}$) між кристалізацією ($t_{\text{кр.}} < 0$) і деструкцією ($t_{\text{дестр.}} > 0$)	Вартість відносна (V_B) у порівнянні з парафіновою оливою, ($V_B=1$)
<i>Мінеральні оливи:</i>		
парафінова	Від -12° до $+140^\circ\text{C}$	$V_B = 1$
нафтенова	Від -35° до $+120^\circ\text{C}$	$V_B \approx 2$
<i>Синтетичні оливи:</i>		
Естерні	Від -30° до $+180^\circ\text{C}$	Вища у 4-6 разів
Діестерні	Від -73° до $+205^\circ\text{C}$	Вища у 5-7 разів
Поліестерні	Від -45° до $+205^\circ\text{C}$	Вища у 4-5 разів
Поліальфаолефіни (ПАО)	Від -65° до $+180^\circ\text{C}$	Вища у 3-6 разів
Поліалкілен-гліколі (ПАГ)	Від -40° до $+185^\circ\text{C}$	Вища у 6-8 разів
Силіконова	Від -70° до $+230^\circ\text{C}$	Вища у 4-6 разів
<i>Олії:</i>		
Ріпакова (ріпол)	Від -20° до $+90^\circ\text{C}$	$V_B \approx 2$
Соєва-ГМ (соєол-ГМ)	Від -25° до $+100^\circ\text{C}$	$V_B \approx 2,0-2,5$
Соняшникова (сонол)	Від -18° до $+110^\circ\text{C}$	$V_B \approx 3$

Крім того виключно важливою є характеристика екологічної безпеки мастильних матеріалів (ММ) взагалі і базових оливо для їх виробництва зокрема – їх біорозкладаємість (або біодеградуємість, %), яку визначають за міжнародним стандартом (тестом) СТС-L-33 А-94.

Встановлено, що за цією характеристикою всі ММ можна розмістити в алгоритмічну послідовність від ММ найнижчої деградуємісти ($\approx 20-30\%$) – до ММ найвищої деградуємісти ($\approx 80-$

85 %): мінеральні ММ→гідрокрекінгові (ГК)
 ММ→ПАО→естери→ПАГ→біосинтетичні ММ із олій (див.
 табл. 2.13 і табл. 2.14).

Таблиця 2.13

Порівняння екологічних характеристик різних типів базових
 мастильних матеріалів: олій та олив: мінеральної, синтетичних,
 гідрокрекінгової (напівсинтетичної)

Показники	Олія- ра- фінат	Міне- ральна SN150	Синтетичні*			ГК Liqui- Moly НС-7
			ПАО	Естери (моно-,ді-)	ПАГ M>600	
Розчинність у воді, %	< 0,1	< 0,01	< 0,05	< 0,06	< 0,3	< 0,03
Біорозкладаємість, % через 10 діб	98	25	30	30	65	30
через 30 діб	100	45	40	50	80	45
Хімічне споживання O ₂ (ХСК), мг/л ·10 ⁶	2,65	2,35	2,40	2,50	2,30	2,25
Біологічне споживання O ₂ (БСК), мг/л ·10 ⁶	1,5	0,45	0,55	0,65	0,90	0,50
Відношення ХСК/БСК	1,77	5,2	4,36	3,85	2,56	4,5
ПАО – полі-альфа-олефінова; ПАГ – полі-алкілен-гліколева; М – молекулярна маса; ГК – гідрокрекінгова.						

Таблиця 2.14

Порівняння головних якісних оцінок функціональних властивостей і
 експлуатаційних показників основних типів традиційних і нових
 біосинтетичних базових олив

Властивості, показники	Базові мінерал. (мін.) оливи	Синтетичні оливи*			ГК- оливи *	Біо- синт. оливи*
		ПАО	Естери	ПАГ		
Прокачуваність (текучість)	помір-на	відмін- на	відмінна	добра	добра	добра
В'язкісно- темперні характеристики	задовільна	відмін- на	відмінна	добра	відмін- на	відмін- на

Продовження табл. 2.14

Значення температур кристалізації (застигання)	незадовільні	відмінні	добрі	добрі	відмін	добрі
Стійкість до окиснення (з інгібіторами)	помірна	дуже добра	дуже добра	незадовільна	дуже добра	добра
Суміщуваність з мінеральними оливами	-	добра	добра	незадов.	добра	добра
Гідролітична стабільність (розчинність у воді)	відмінна	добра	поміркована	добра	добра	помірна
Протикорозійні властивості	добрі	добрі	помірковані	добрі	добрі	добрі
Розчинність присадок	відмінна	незадов.	дуже добра	помірна	дуже добра	добра
Набрякання еластомерів-полімерів (матеріалів ущільнень)	часткове	часткове	помірне	часткове	помірне	часткове
Антифрикційні властивості (вплив на коефіцієнт тертя)	задовільні	добрі	дуже добрі	добрі	добрі	відмін.
Термостабільність	помірна	дуже добра	добра	добра	дуже добра	добра
Вогнестійкість	незадовільні	помірна	поміркована	добра	помірна	добра
Біорозкладаємість (екобезпе́чність)	низька 20-25%	низька 30-35%	поміркована 35-40%	добра 50-60%	низька 20-25%	відмін. 80-85%
Вартість (В) у порівнянні з мінеральними оливами (В=1)	В = 1	висока в 4-6 разів	висока в 4-6 разів	висока в 4-6 разів	низька в 2-2,5 рази	низька в 1,5-2,0 рази

ПАО – полі-альфа-олефінові; ПАГ – полі-алкілен-гліколі; ГК-оливи – гідрокрекінгові оливи (напівсинтетичні); Біо-синтетичні – біосинтетичні оливи із тезнічних олій

2.8. Методи раціонального використання продуктів переробки біосировини в якості компонентів композиційних палив

1. З точки зору вимог до якості автомобільних палив (бензинових, дизельних) продукти перероблення біосировини (меляси, цукру, крохмалю, олій тощо) розглядають як перспективні компоненти для створення альтернативних палив та мастил, які прийнято називати композиційними. Типовими представниками таких біокомпонентів є біоспирти, зокрема біоетанол та біобутаноли. Серед позитивних характеристик біоспиртів відмічають високі значення антидетонаційної стійкості (октанового числа) та теплотворної здатності, а також належний рівень екологічної безпеки. Проте, дослідження експлуатаційних властивостей композиційних моторних палив із вмістом одного із біоспиртів – біоетанолу із вітчизняної сировини в межах 10-85 % виявило певні суттєві недоліки, обумовлені його використанням, зокрема:

а) збільшення корозійної агресивності таких біоетанольних палив;

б) низький тиск насиченої пари палив ($P_{\text{нас.}}$), що створює труднощі при запуску двигуна в прохолодну пору року;

в) незадовільні трибологічні характеристики палив (високі показники зношування, низькі значення навантажень на вузли тертя, а саме: критичного ($P_{\text{кр.}}$) і зварювання ($P_{\text{зв.}}$) навантажень.

2. Саме тому, постає актуальне і нагальне питання пошуку ефективних присадок і додатків, які покращували б функціональні властивості та експлуатаційні (зокрема триботехнічні) характеристики нових композиційних палив на основі традиційних мінеральних (бензинових) з додаванням біоетанолу.

Отже, слід визнати важливим завданням пошуку *методів підвищення тиску насиченої ($P_{\text{насиченої}}$) пари біопалива за умов експлуатації*. Низькі значення $P_{\text{насиченої}}$ пари та високе тепло випаровування етанолу приводить до практично неможливого запуску двигунів на композиційному паливі з біоетанолом вже за

умов температури нижче 10-15 °С. Напрямок пошуку підказаний вже давно самою практикою експлуатації авт, коли для покращення пускових якостей таких палив, до їх складу додають легкі вуглеводні (пентан, гексан тощо), а також найпростіші етери типу діетилового $(C_2H_5)_2O$ або диметилового $(CH_3)_2O$. Додаткові компоненти такого типу палив забезпечують нормальний запуск двигуна за умов температур до мінус 25 °С. Але такі компоненти мають суттєві недоліки, зокрема вони характеризуються досить низькими значеннями температури кипіння ($t_{\text{кип.}}$), відповідно – (-25 °С) та 34 °С, так і теплот спалювання $\Delta H_{\text{спал}}$ – в межах 20-25 МДж/кг, що погіршує експлуатаційні властивості базового біопалива за умов додавання вже 5,0-10 % об. цих компонентів.

3. З метою подолання цього недоліку запропоновано використовувати етери ВЖК (загальної структури R-C(O)-O-Alk з найпростішими алкіл (Alk)-радикалами: метил CH_3- , етил C_2H_5- , ізопропіл $(CH_3)_2-CH-$, ізобутил $(CH_3)_2-CH-CH_2-$ і де $R=C_{17}, C_{15}$, одержувані в процесах повного переестерифікування (так званого подвійного обміну естерами – естеролізу) технічних олій, частіше ріпакової такими промисловими естерами як ацетатами: метил-, етил-, ізопропіл- чи ізобутил-. Вони мають кращі характеристики: помірні значення леткості та температури кипіння $t_{\text{кип.}}$, значно більші значення ентальпії спалаху $\Delta H_{\text{спал}}$ – в межах 35-39 МДж/кг, добру розчинність у композиційних біоетанольних паливах, і в той час здатні підвищувати тиск насиченої пари палив.

Оскільки такі етери ВЖК від ріпакової олії здатні виконувати подвійну роль (підвищувати як тиск насиченої пари палив, так і тепло спалювання), то такі етери можна додавати до композиційних палив (біоетанол + бензина чи авіагас) як компоненти палива в кількості до 50 % об.

4. Для точного визначення впливу нових біоестерів ВЖК, похідних від олій, на значення тиску насичених парів біопалива за базове паливо брали паливо Е-85 на основі біоетанолу та товарної бензини АІ-95.

Встановлено, що додавання біоестерних компонентів із олій призводить до збільшення значення тиску насиченої ($P_{\text{насиченої}}$) пари палива у часі. Підтвердженням цього є також результати газохроматографічної аналізи газової фази палива. Спостерігається суттєве зниження концентрації етанолу в газовій фазі та збільшення концентрації естерних компонентів, як таких, що не утворюють водневих зв'язків з компонентами палива.

5. Дослідження впливу нових біоестерних компонентів похідних від ВЖК олій на протизадирні властивості моторних палив, як найважливіших із триботехнічних характеристик довговічності і надійності машин і механізмів, проводили за методикою ASTM D 2783 на чотирикульковій машині тертя (ЧКМТ-трибометр) за показниками критичного навантаження ($P_{\text{кр}}$). Показник $P_{\text{кр}}$ характеризує максимальне значення осьового навантаження до досягнення якого не виникає ефекту такого металічного контакту, що породжує задир контактуючих металевих поверхонь у перебігу тертя ковзання стандартизованих металевих кульок із сталі ШХ 15 діаметром 12,7 мм з мікротвердістю 64-66 HRC і параметром шорсткості $Ra \leq 0,25$ мкм.

Умови випробувань: частота обертання верхньої навантаженої кульки відносно трьох нерухомих кульок трибометра дорівнює 1500 хв^{-1} , час випробувань за кожного навантаження – 60с. Результати випробувань протизадирних властивостей нових естерних компонентів (і присадок) наведені в табл. 2.15.

6. Дослідження протизношувальних властивостей різних палив проводили шляхом визначення ступеня зношування пар тертя зануреного у паливо паливного смоку в трьох типах палива: I – бензина традиційна автомобільна AI-95; II – біо-паливо E-85 (як базовий зразок); III – біопаливо E-85П з додаванням 10 % об. нового біоестера із ріпакової олії «ет-біо-ест-ВЖК».

7. Оцінку ступеня зношуваності деталей вузла тертя паливного смоку для різних типів палива проводили методом визначення динаміки зміни робочого тиску на виході смоку залежно

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, PAO)		
V	Всі інші оливи, що не віднесені до груп I- IV (нафтові базові оливи та не PAO 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).

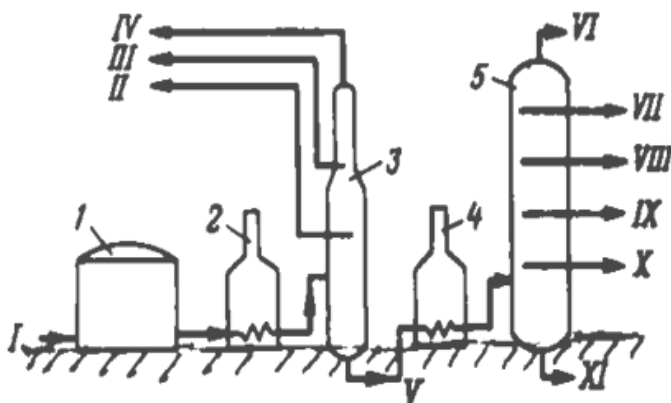


Рис. 1.3. Схема атмосферно-вакуумної установи перероблення мазуту на оливні дистиляти: 1 – резервуар для мазуту; 2, 4 – печі; 3 – атмосфера колона; 5 – вакуумна колона; I – первинний мазут; II – газойль; III – широка бензинова фракція; IV – бензина; V – вторинний мазут; VI – вакуумний газойль; VII – 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): $\text{C}_3\text{H}_6\text{C}(\text{O})\text{-N-CH}_3$, $M_r = 99$, $d_4^{20} = 1,0458$ 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 розшарування 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 ацени 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 дистилятної оливи, так і залишку перегонки

Показник	Оливний дистилят			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 дистилятах (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 нафтенowego неочищеного	Гідроген-доочищення	
		дистиляту парафіного селективного очищення	Деасфальтизату депарафінізованого
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 (<i>t</i> _{заст.})	-26/-26	+35/+35	-18/-18
• спалаху (<i>t</i> _{спал.})	193/199	- /≈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 дистилятів

Показник	Легка веретенна олива		Легка базова олива	
	оливний дистиллят	продукт – трансформаторна олива	оливний дистиллят	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 дистиллят	-	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 , °C;

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 деформуемості цих наночарів та зниження зсувних зусиль в перебігу обробки металів чи контактного тертя трибосистем.

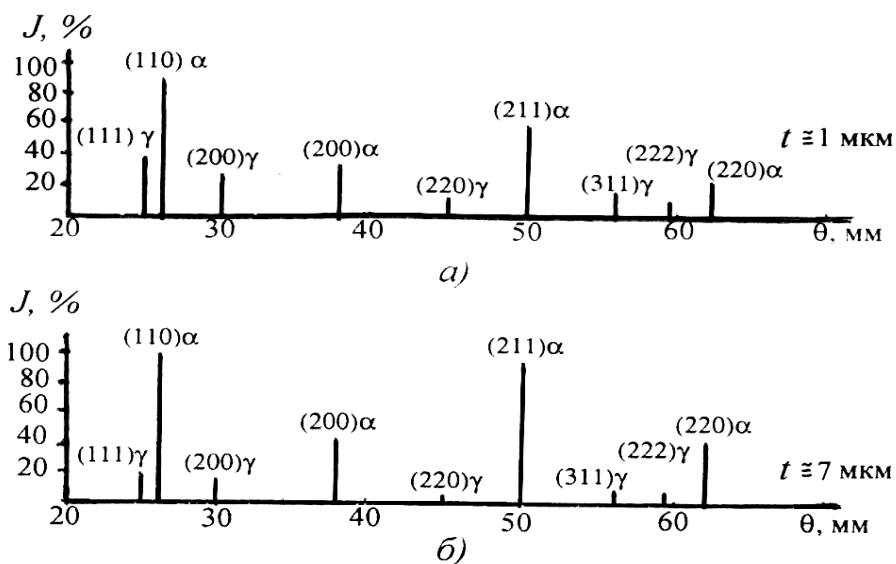


Рис. 2.1. Штрихдіаграми, які одержанні при розшифруванні X-спектрів, знятих з поверхонь тертя зразків до випробувань: J – інтенсивність відбитого випромінювання; θ – відстань ліній від точки відліку; а) – на глибині $h \sim 1$ мкм; б) – на глибині $h \sim 7$ мкм.

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 «схоплювання» 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, сервоїтна тощо природа);

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

15. Дослідження впливу змащувального середовища на структуру і властивості наноплівок 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 олів, 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 Бреґга-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).

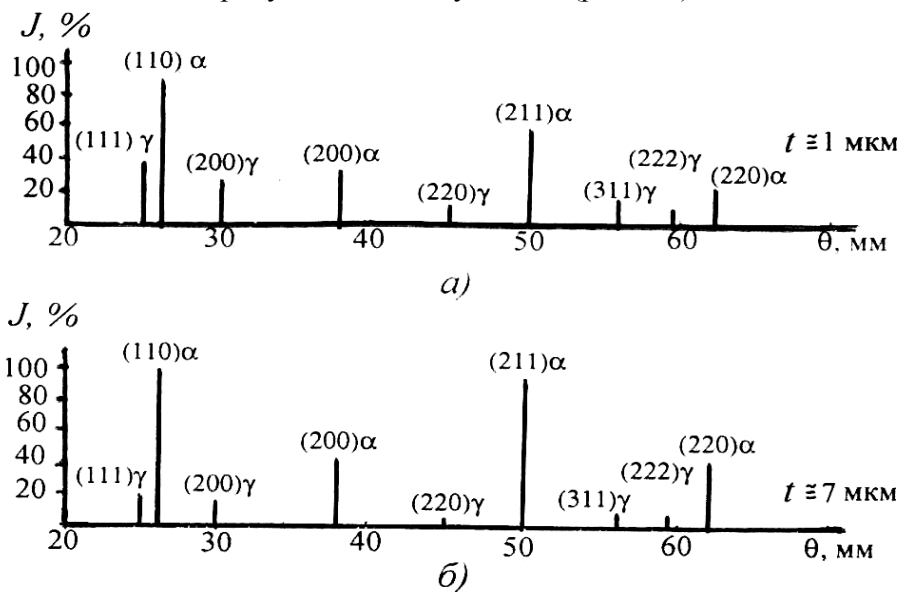


Рис. 2.2. Штрихдіаграми, X-променевого аналізу, знятих з поверхонь тертя зразків до випробувань: J – інтенсивність відбитого випромінювання; θ – відстань ліній від точки відліку; α – на глибині $h \sim 1$ мкм; δ – на глибині $h \sim 7$ мкм.

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 І (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.

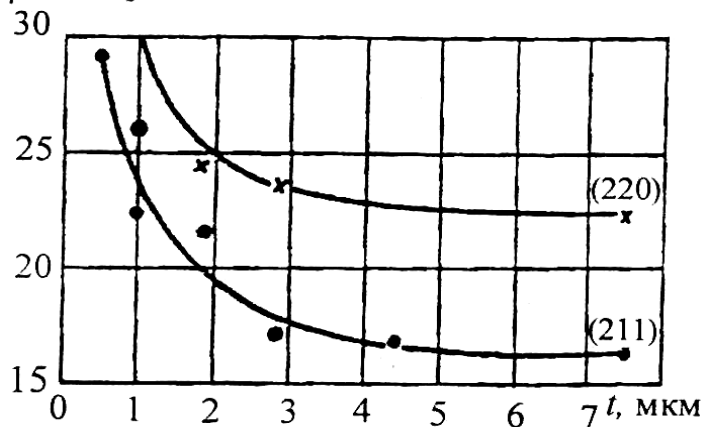


Рис. 2.3. Закономірності зміни фізичної ширини інтерференційних ліній залежно від глибини поверхні сталі 45 у вихідному стані.

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).

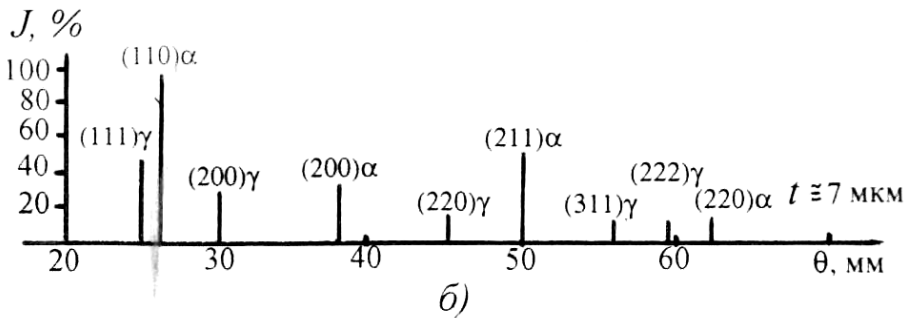
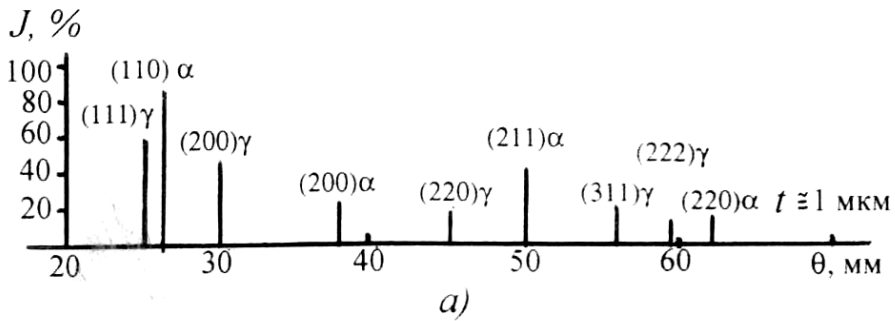


Рис. 2.4. Штрихдіаграми, X-променевого аналізу, що зняті з поверхонь тертя зразків сталі 45, випробуваних у середовищі мастильної композиції I (позначення ті ж самі, що й на рис. 2.2).

$\beta \cdot 10^3$, рад.

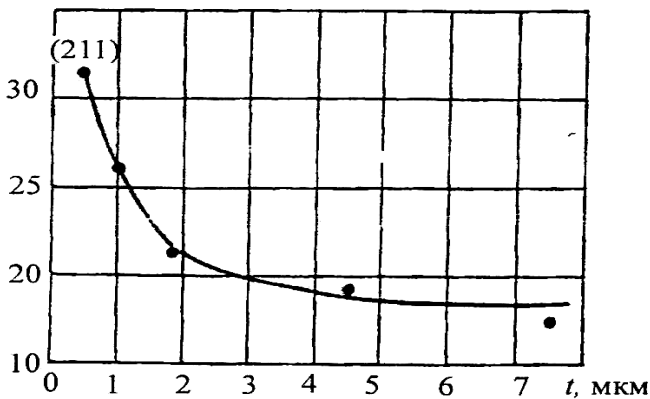


Рис. 2.5. Динаміка змінення фізичної ширини інтерференційних ліній залежно від глибини поверхні зразків сталі 45 після випробування їх в середовищі мастильної композиції I.

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).

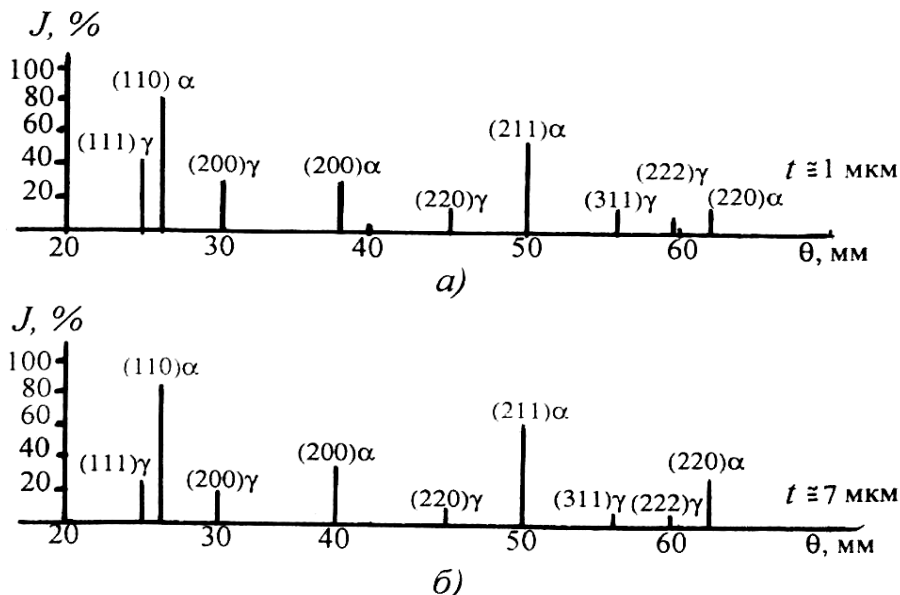


Рис. 2.6. Штрихдіаграми X-променевого аналізу, зняті з поверхонь тертя зразків сталі 45, випробуваних в середовищі мастильної композиції II (позначення ті ж самі, що й на рис. 2.2).

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).

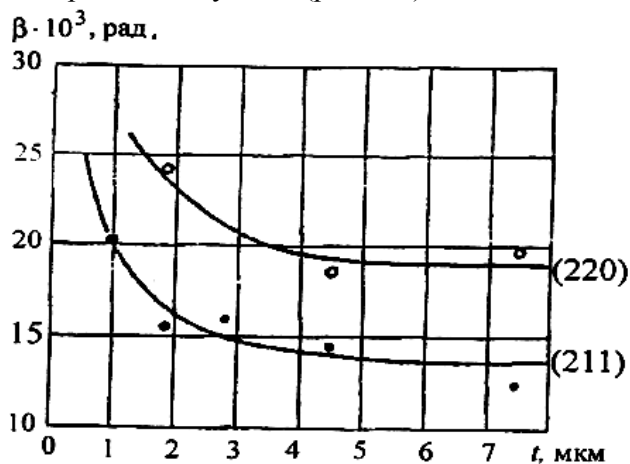


Рис. 2.7. Динаміка змінення фізичної ширини інтерференційних ліній залежно від глибини поверхні зразків сталі 45 після випробування їх в середовищі мастильної композиції II.

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).

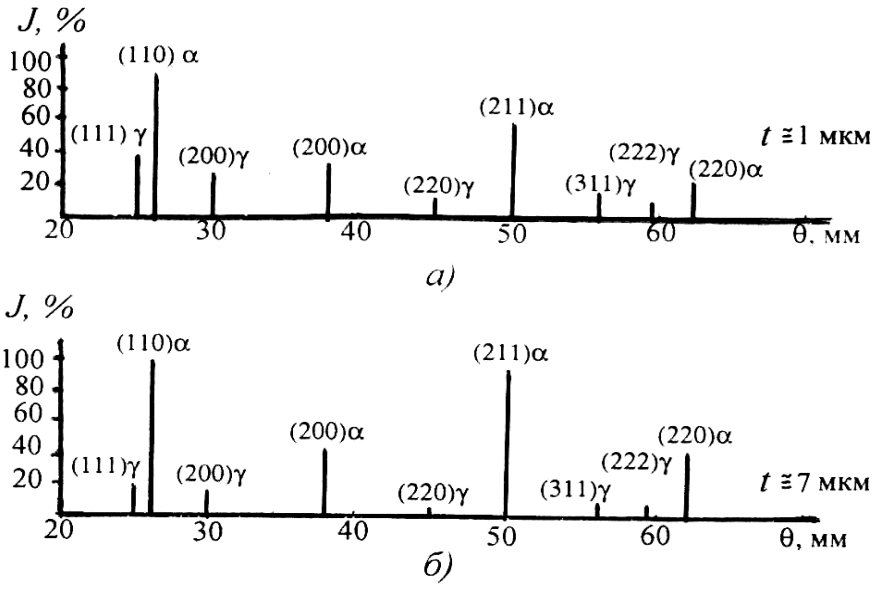


Рис. 2.8. Штрихдіаграми X-променевого аналізу, що зняті з поверхонь тертя зразків сталі 45, випробуваних в середовищі мастильної композиції III (1 позначення ті ж самі, що й на рис. 2.2).

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.

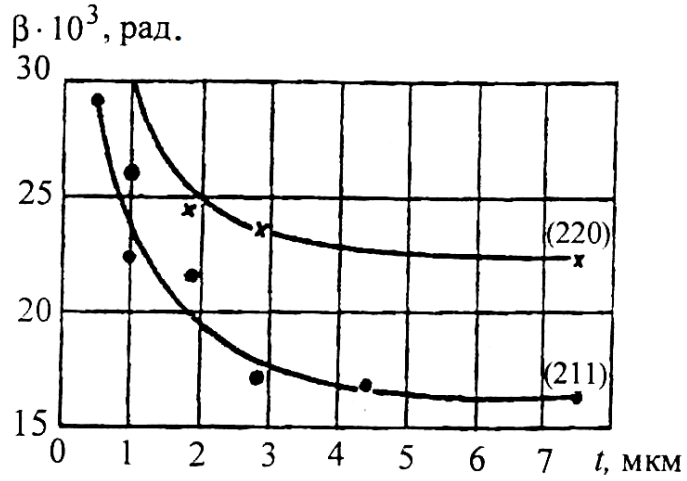


Рис.2.9. Динаміка змінення фізичної ширини інтерференційних ліній залежно від глибини поверхні зразків сталі 45 після випробування їх в середовищі мастильної композиції III.

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).

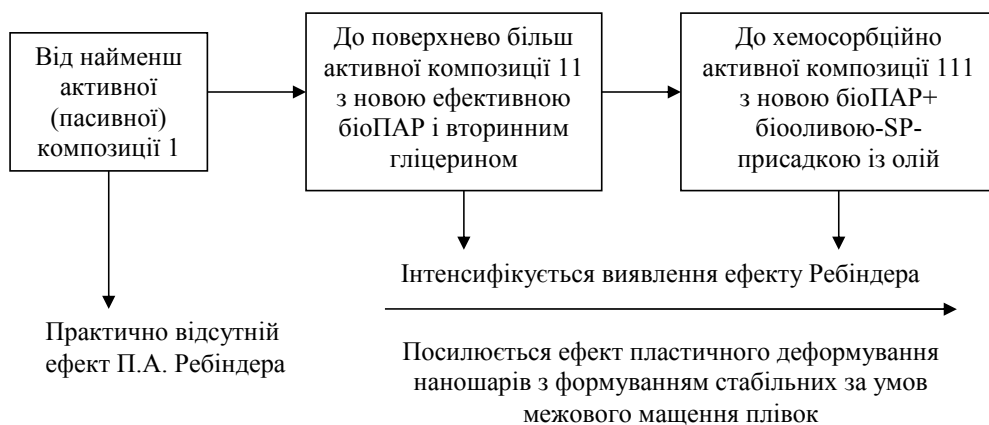


Рис. 2.10. Алгоритмічна послідовність мастильних композицій.

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 біорозкладаемістю (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 солюбілізуювальну 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 оливи до поверхонь тертя у необхідній кількості.

До деяких оливи висуваються специфічні, додаткові вимоги. Так, оливи, які загущені в'язкісними присадками, повинні виявляти достатньо високу стійкість до механічної та термічної деструкції. Для оливи 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 оливі 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 оливі та вмісту сульфуру у паливі, яке використовується, наведено на рис.3.1.

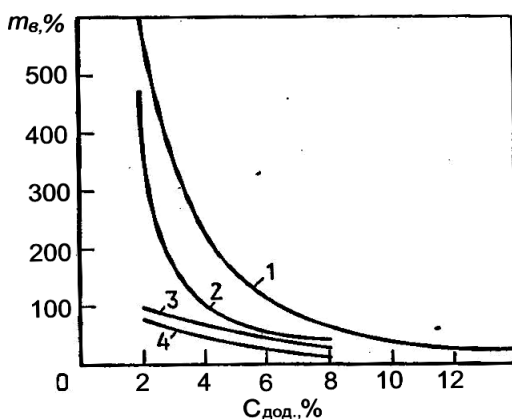


Рис. 3.1. Залежність маси відкладень (m_v , %) на поршні двигуна від концентрації мийно-диспергувального додатку ($C_{\text{дод.}}$, %) при вмісті сульфуру у паливі: 1 – 1,5 %; 2 – 1,0 %; 3 – 0,6 %; 4 – 0,2 %.

Окрім концентрації мийно-диспергувальних присадок суттєве значення має їх ефективність, а також приємістість до них базової оливи. Для забезпечення високих мийно-диспергувальних властивостей оливи 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 олів оцінюють за величиною їх в'язкості в продовж терміну її експлуатації у двигуні спеціальних устатків ІКМ або Петтер W-1.

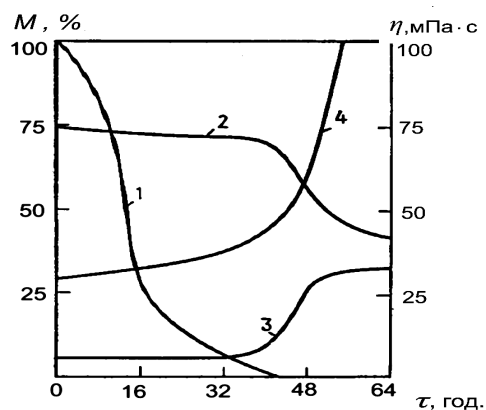


Рис. 3.2. Залежність складу (M , %) та динамічної в'язкості за 40 °С (η , мПа·с) від терміну спрацьовування антиокиснювального додатку (τ , год): 1-3 – вміст дитіофосфату цинку, вуглеводнів та продуктів окиснення відповідно; 4 – в'язкість.

8. Протизношувальні властивості. Здатність моторних олів 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 олів, 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.

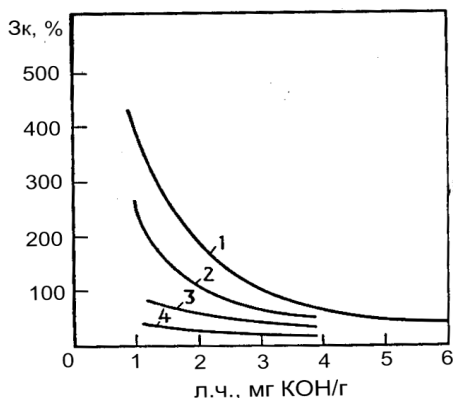


Рис. 3.3. Залежність зношуваності поршневих кілець двигуна (Зк, %) від лужного числа олив (л.ч., мг КОН/г) при вмісті сульфуру у паливі: 1 – 1,5 %; 2 – 1,0 %; 3 – 0,6 %; 4 – 0,2 %.

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).

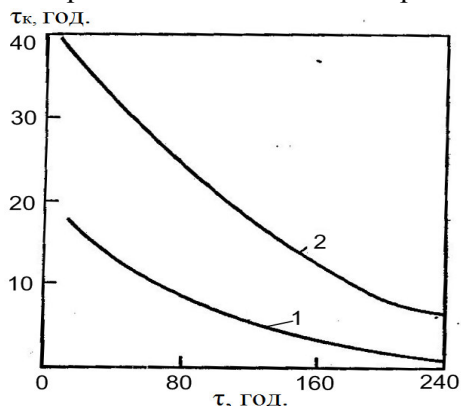


Рис. 3.4. Залежність індукційного періоду корозії (τ_k , год.) від тривалості роботи олів у дизелі (τ , год.): 1 – оліва М-10Г₂К; 2 – оліва М-10ДМ.

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).

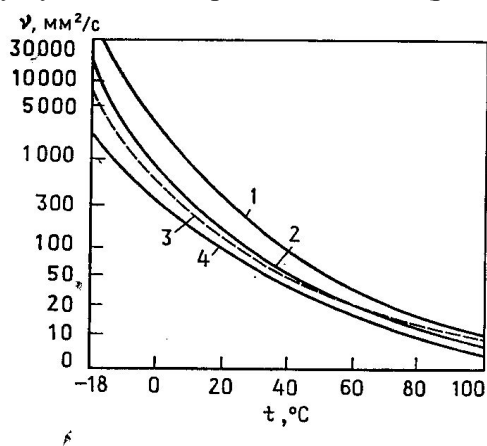


Рис. 3.5. Залежність кінематичної в'язкості (ν , мм²/с) моторних олив від температури (t , °С): 1 – М-10Г₂; 2 – М-8Г₂; 3 – М-6₃/10В; 4 – М-4₃/6В₁.

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.

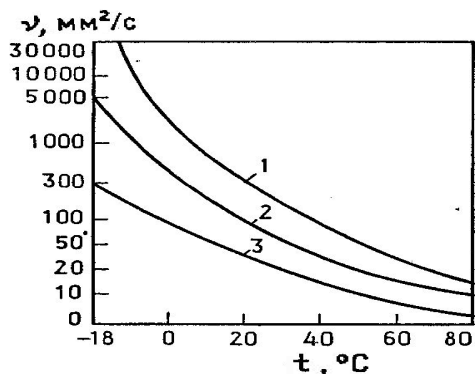


Рис. 3.6. Вплив в'язкісних присадок на в'язкісно-температурну залежність олив: 1 – літня олива; 2 – загущена всесезонна олива; 3 – малов'язка базова основа.

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 виносі

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.

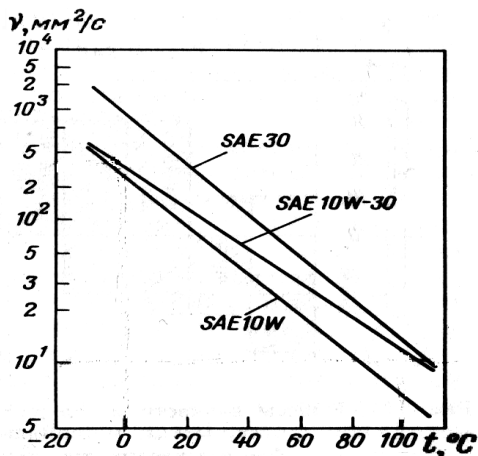


Рис. 3.7. В'язкісно-температурні характеристики оливи однієї групи та універсальних.

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.

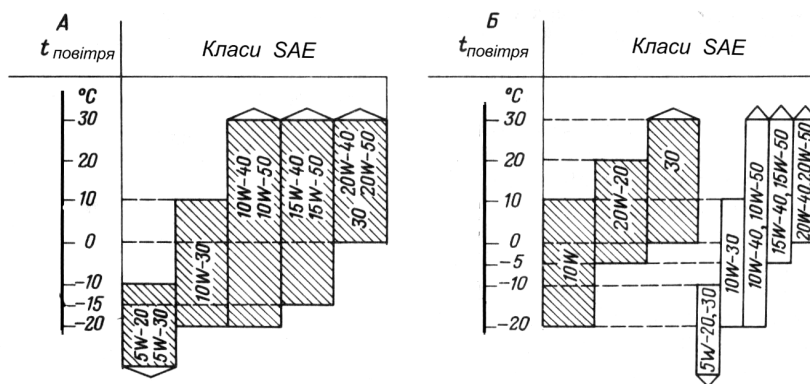


Рис. 3.8. Оптимізований вибір класів в'язкості оливи до легкових автомобілів залежно від температурного режиму (згідно «Даймлер-Бенц», матеріали специфікації VII.78): А – бензинові двигуни; Б – дизельні двигуни.

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 сульфурі.
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 оливог запобігати утворенню як високотемпературних, так і низькотемпературних відкладень, а також до антиокиснювальних властивостей.

Окиснювальну стабільність моторних оливог забезпечують шляхом додавання низки спеціальних присадок, зокрема: антиокиснювальних, мийних, диспергувальних та протизношувальних до високоякісних базових парафіністичних оливог. Висока антиокиснювальна стабільність необхідна для запобігання зростання в'язкості оливи у перебігу експлуатаційного окиснення та утворення осадів і лаку. Останній формується з продуктів окиснення (смоли і асфальтени), 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 оливог 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.

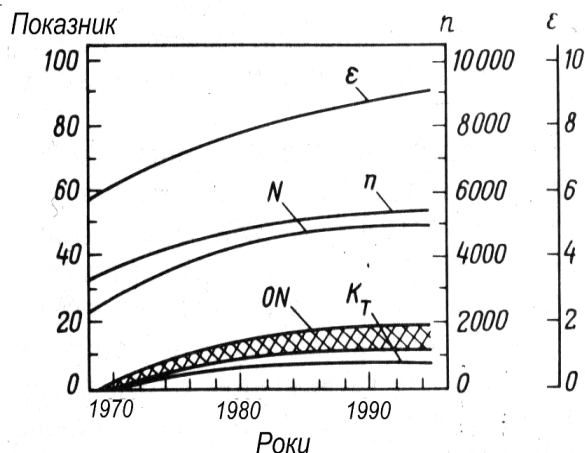


Рис. 3.9. Зміна характеристик двигунів внутрішнього згоряння: N – потужність, л·с/л; ON – зростання вимог до октанового числа, %; K_T – зниження витрат палива, %; ε – ступінь стиснення; n – номінальна частота обертання (об./хв.).

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 згоряння включає продукти, які відносяться до груп В₁ та Г₁. Вибір оливи, яка відповідала би основним експлуатаційним вимогам, обумовлюється рівнем форсування та умовами експлуатації двигуна.

Оливи групи В₁ (табл.3.7) одержують на базі дистилатних компонентів з додаванням композиції достатньо ефективних присадок, рівень мийно-диспергувальних та антиокиснювальних властивостей яких забезпечує надійну роботу двигунів середнього рівня форсування.

Оливу М-4з/6В₁ (АСЗ_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 піттинг штовхачів, зношування кулачків розподільчого 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.

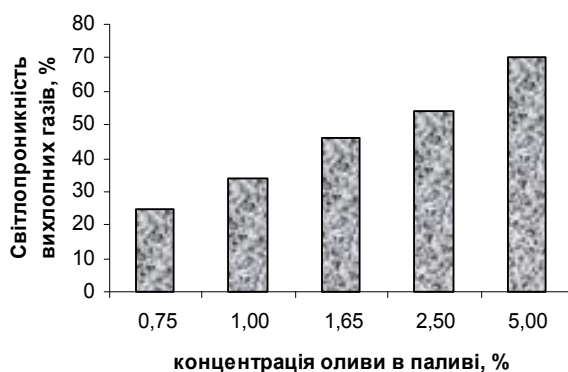


Рис. 3.10. Залежність димлення двотактних двигунів від концентрації оливи у паливі.

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 загущення 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 МНПП-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 дистильованих 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 ₂ ₃	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 дистильного 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 дистильного 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 оливої групи В₂ для автотракторних дизелів та оливої 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 дистильного 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 дистильного 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 дистильних 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).

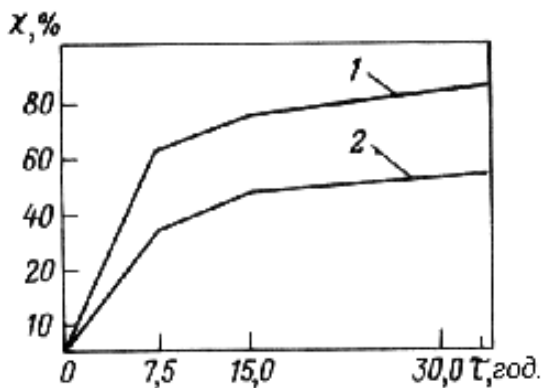


Рис. 3.11. Динаміка припрацьовування двигуна на припрацьовувальній оливі SAE 30:

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 оливо 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: <ul style="list-style-type: none"> • спалаху у відкритому тиглі • застигання 	215 -30	270 -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 оливи для деяких моторних оливо 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 оливоних сумішей (з оливоми 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 оливо та мастил.

3.7.Оливи для турбореактивних двигунів

1.Вимоги, що висуваються до оливи 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°C 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:				
v_{100} , мм ² /с, не більше	4,5	6,0	6,0	10
v_{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: <ul style="list-style-type: none"> • ν_{100}, мм²/с • ν_{-35}, мм²/с кислотне число, мг КОН/г осад, нерозчинний у ізооктані, % корозія на платівках, г/м ² : <ul style="list-style-type: none"> • сталь ШХ-15 • мідь М-1 або М-2 • алюмінієвий стоп АК-4 	$\leq 10,0$ ≤ 11500 $\leq 0,75$ $\leq 0,15$ Відс-ть $\pm 0,5$ $\leq \pm 0,2$
Стабільність в'язкості після ультразвукового пристрою протягом 15 хв., %	$\leq 11,0$		
Кислотне число, мг КОН/г	$\leq 0,1$		
Вміст водорозчинних кислот, лугів, механічних домішок, води	немає		
Температура, °С: •спалаху у закритому тиглі •застигання	≥ 150 ≤ -53		
Випаровуваність (150 °С, 3 год., витрата повітря 1,5дм ³ /хв.), %	$\leq 7,0$		Колір, од. ЦНТ
		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	Температура, °С •спалаху у закритому тиглі •застигання	≥ 135 ≤ -54
Кислотне число, мг КОН/г	≤ 0,08	Індекс в'язкості	≥ 120
Змащувальні властивості на ЧКМТ за (20±5)°С: Р _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 олиив, застарілі малоефективні олиив (МС-6, МС-8, МК-22, МС-20, МН-7,5) зняті з виробництва або їх виробництво скорочується (МС-14, олиивосуміші, МК-8, МК-8п).

В авіаційних, переважно турбореактивних, двигунах широко використовують синтетичні авіаційні олиив та планується значне збільшення виробництва олиив 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 олиив ВНДІП-7, 36/1, планується скорочення виробництва олиив 36/1КУ-А.

3.11. Додаткові технічні характеристики олиив

Підбираючи олиив 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 олиив різних типів.

3.12. Трансмісійні олиив

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

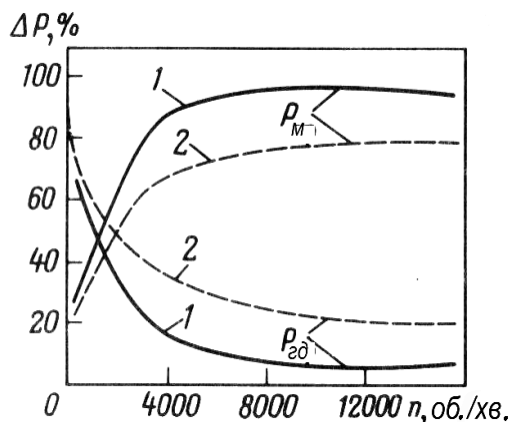


Рис. 3.12. Частка навантаження за умов гідродинамічного P_{20} і межового P_M режимів мащення, що сприймається залежно від швидкості ковчання: 1 – мінеральна олиив з в'язкістю $95 \text{ мм}^2/\text{с}$ за $40 \text{ }^\circ\text{C}$; 2 – гіпоїдна олиив такої ж в'язкості.

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	$P_k, \text{Н}$	$D^*_{3, \text{мм}}$
ІПМ-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 олив 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 олив; н – оливи несумісні; - оливи не досліджувались.

2. Вимоги до трансмісійних олив. На правильний вибір трансмісійних олив 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 олив.

Первинними критеріями вибору трансмісійних олив служать: в’язкість, температури застигання та спалаху. Основні експлуатаційні показники роботи трансмісійних олив: 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.

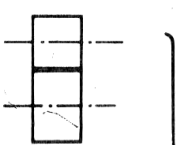

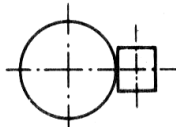
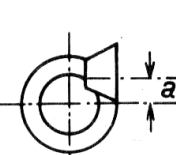
Типи зубчастих передач	Тип і характер контактної взаємодії
1) Циліндричні зубчасті колеса (прямо зубні і спіральні) <i>Паралельні осі</i>	 Лінійний контакт; кочення та ковзання перпендикулярно або під кутом до лінії контакту
2) Конічні шестерні (прямо зубні і спіральні) <i>Осі перетинаються</i>	
3) Черв'ячні 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.

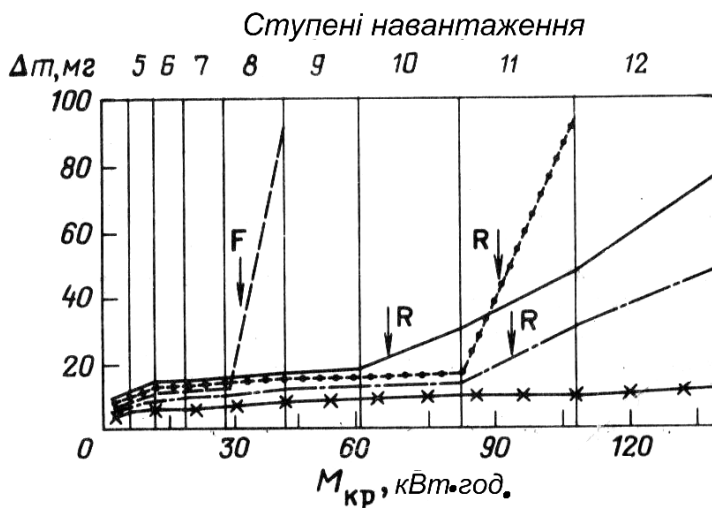


Рис. 3.14. Режим зношування деталей трансмісій (оцінений за втратою маси Δm , мг) за умов змащування різними трансмісійними оливами (випробування на стенді FZG A/8.3/90):

— — — — — трансмісійна олива без присадок; — трансмісійна олива з низьким вмістом протизадирних присадок; — та — · — · — гіпоїдні 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) олівна 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 [H/cm^2] (для олів $G=10^2\text{H}/\text{cm}^2$);

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

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

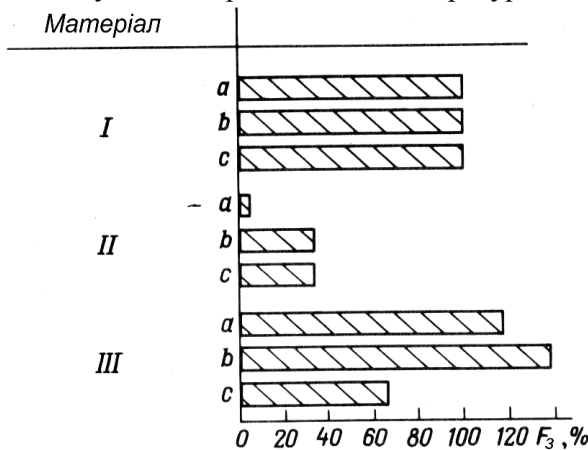


Рис. 3.15. Залежність навантаження заїдання P_3 для трьох різних олів (a, b, c) від матеріалу зубчастих коліс і азотування (дані досліджень на стенді FZG A/8.3/90: I – сталь 16 MnCr 5 загартована; II – сталь 2 Mn 4 австенітна немагнітна; III – сталь 3 Mn 4, поверхня зубів шестерень азотована).

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

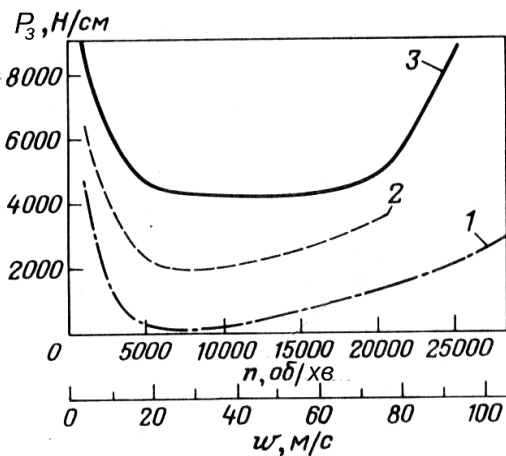


Рис. 3.16. Залежність навантаження заїдання P_3 від частоти обертання та швидкості по колу:

1 – 3 – оливи в'язкістю 62, 60 та 250 $\text{mm}^2/\text{с}$ 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 оливо для тракторів наведені в табл. 3.33.

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

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 оливо 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 оливо 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 оливо. 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 оливо 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 оливо, 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.

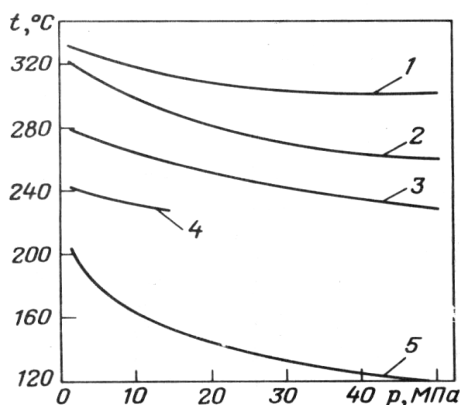


Рис. 3.17. Залежність температури спонтанного спалаху компресорних оливо (t) від тиску (p): 1 – важкозаймісті етери фосфорної кислоти; 2 – етери з додаванням іржі; 3 – мінеральна олива; 4 та 5 – мінеральні оливи з додаванням іржі.

Мастильні оливи групи VD-L (табл. 3.35), які відповідають самим високим вимогам, одержують на основі високоочищених базових оливо 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 H з відповідною в'язкістю використовують для змащування мобільних компресорних устав на транспортних засобах або у цехах.

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

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

агрегатів та судових холодникових 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					
•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 оливорозчинними компонентами, похідними від ущільнюючих матеріалів. Оливи з відносно високою в'язкістю краще використовувати у компресорах, що працюють на оливорозчинних 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).

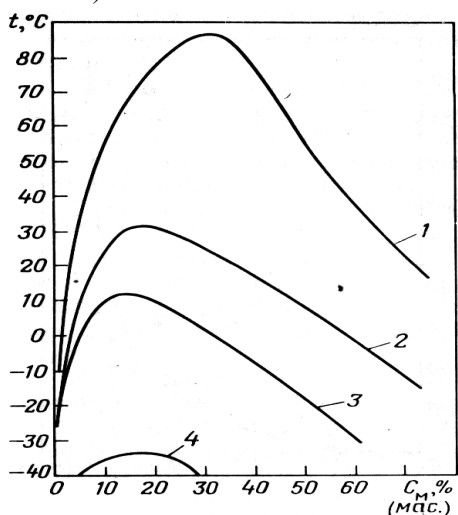


Рис. 3.18. Зміна розчинності холодникових олив у хлордифторметані (C_m , % мас.) з температурою (t): 1 – парафінова базова олива; 2 – змішана базова олива; 3 – нафтова базова олива; 4 – нафтова базова олива з алкілбензолом; над кожною кривою – зона повної розчинності, під кривою – зона частинного розчинення.

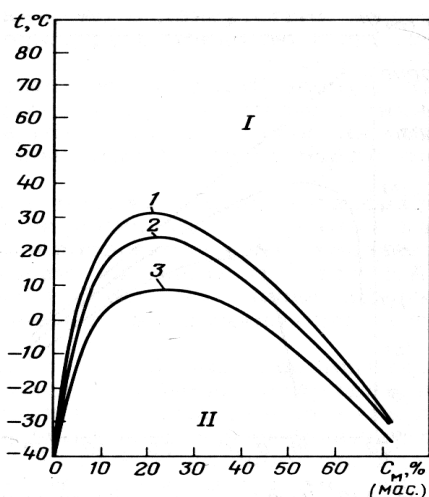


Рис. 3.19. Зміна розчинності нафтових холодникових олив різної в'язкості у хлордифторметані (C_m , % мас.) з температурою (t): 1-3 – олива в'язкістю за ISO VG 68, 46 та 32 відповідно; I – зона повного розчинення; II – зона частинного розчинення.

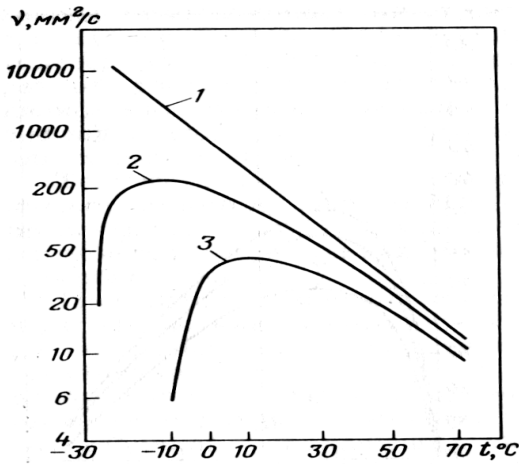


Рис. 3.20. Залежність в'язкості холодної оливи (ν , $\text{мм}^2/\text{с}$) від температури (t , $^{\circ}\text{C}$) та максимального вмісту хладагента за певної температури: 1 – чиста олива; 2 – олива з хлордифторметаном; 3 – олива з хлордифтор-метаном.

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).

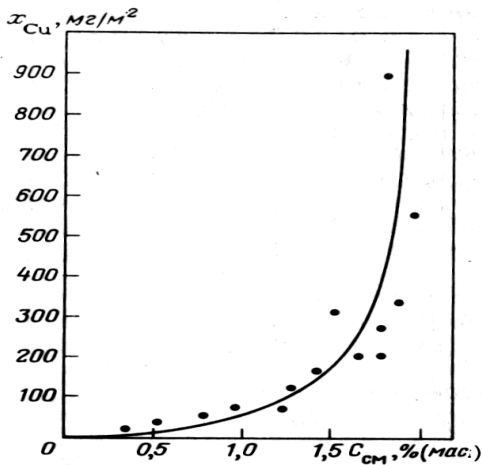


Рис. 3.21. Корозійна стійкість міді (x_{Cu} , $\text{мг}/\text{м}^2$) у середовищі холодної оливи залежно від вмісту в них оливних смол ($C_{\text{см}}$) у присутності хладагента – хлордифторметану за методом запаяної рурки.

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).

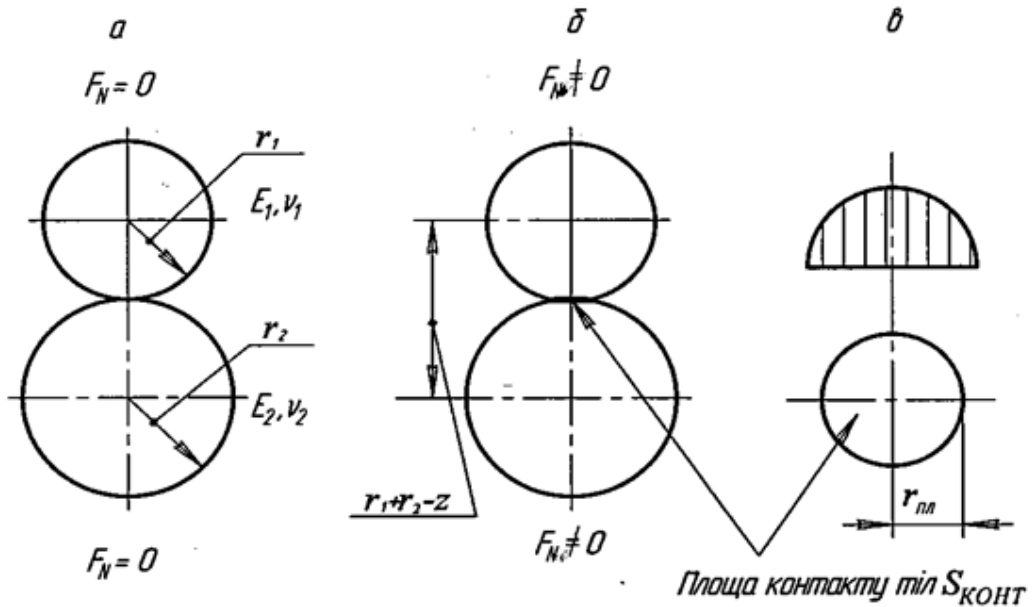


Рис. 4.1. Модельні уявлення про динаміку контакту двох сферичних твердих тіл відповідно до теорії Герца:

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 напружень 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:

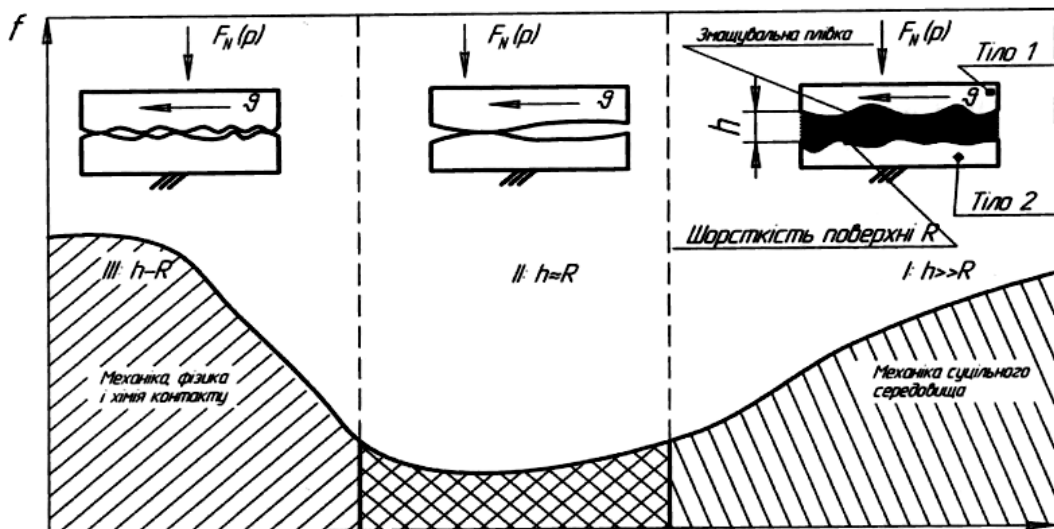
- 1) характеристики поверхні: топографію, шорсткість, кривину профілю тощо; склад поверхні, зокрема адсорбовані шари;
- 2) утворення контакту: механіка, фізика і хімія;
- 3) особливості межі розділення контакту.

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.

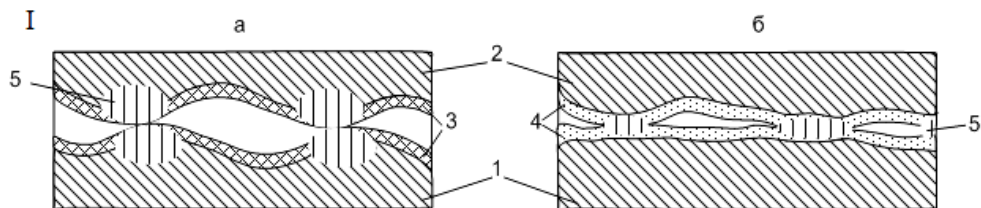
11. Зовсім іншу змодельовану картину маємо у випадку змащування трибохімічно-активними мастильними матеріалами нового типу – біосинтетичними, одержаними на основі хімічно-модифікованих технічних олій, зокрема, їх оптимізованих композицій. У цьому випадку має місце утворення досить специфічних за структурою 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.

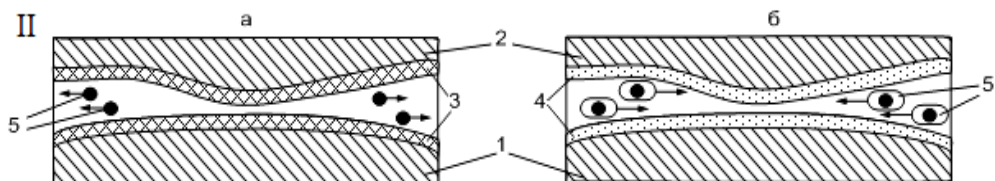
Важливо відмітити деякі особливості олів цього типу: по-перше, вони практично відсутні серед традиційних мінеральних олів; по-друге, враховуючи важливість цього типу олів для сучасних трибосистем їх можна створювати за системними підходами. Одним із найбільш перспективних підходів є хімічна модифікація 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).

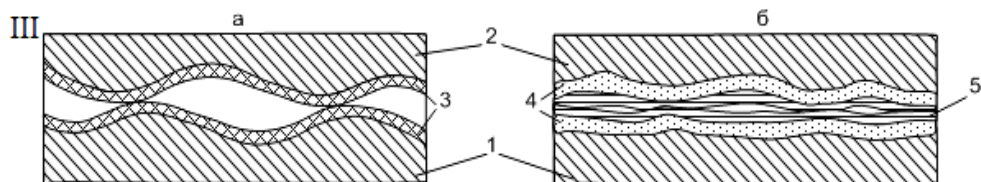
Відповідно до значень μ і ϵ такі оливи виявляють досить специфічні і надзвичайно важливі для процесів тертя функціональні властивості, зокрема: поверхневу активність, а отже й певний рівень гідрофільності та здатності емульгувати і диспергувати середовище, яке «омивається» такими оливами.



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 олів 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 необгрунтовано) називають «трибополімерутворюючими». Такі присадки в мастильних композиціях на основі навіть досить інертних парафінових олів 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 олів 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 (і) 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».

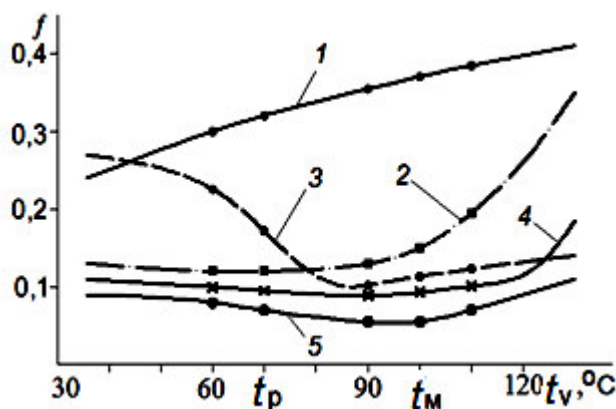


Рис. 4.4. Залежність коефіцієнта тертя f трибосистеми з межовим режимом функціонування ($\lambda \leq 0,4$) від температури в об'ємі середовища t_v та рівня трибохімічної активності змащувального середовища:

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 карбонових 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 питома 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 випробування 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 y (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 випробування 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.

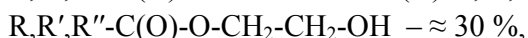
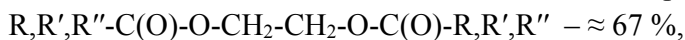
2) *авіаційна мінеральна мастильна композиція МС-8п, ОСТ 38101163-78*, найпоширеніша якісна олива на основі селективно очищеної нафтової базової оливи з комплексом присадок; для газотурбінних двигунів дозвукових і надзвукових літаків.

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

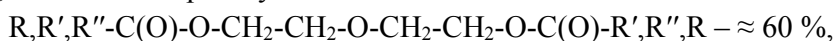
4) *трансмійна мінеральна композиція ТАД-17і, ГОСТ 23652-79* з оптимізованою композицією присадок (*i* – імпортоною), в тому числі і SP-присадкою, з високим значенням ІВ, працездатна в інтервалі від (- 25 °С) до + 140 °С, використовується для ведучих мостів і коробок передач легкових автомобілів.

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 суміщуваністю 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 протизадірної, 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 протизадірні 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 протизадірних 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).

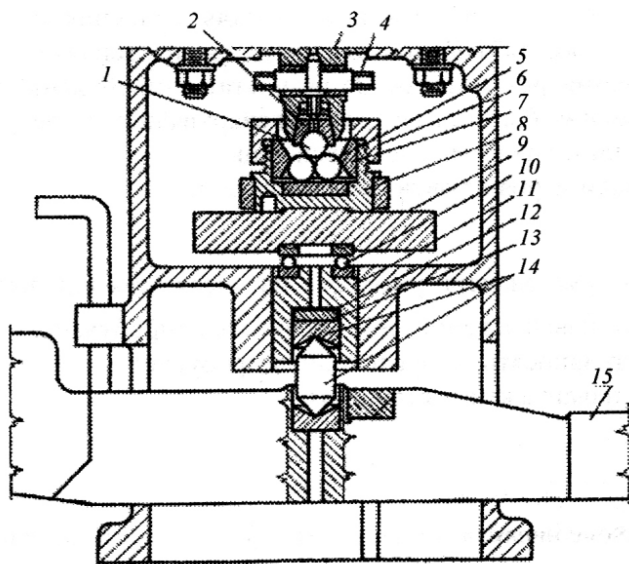


Рис. 4.5. Схема вузла тертя чотирикулькової машини тертя:

- 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 кращих 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 – етгліриприцол-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 ізооктанолу 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.

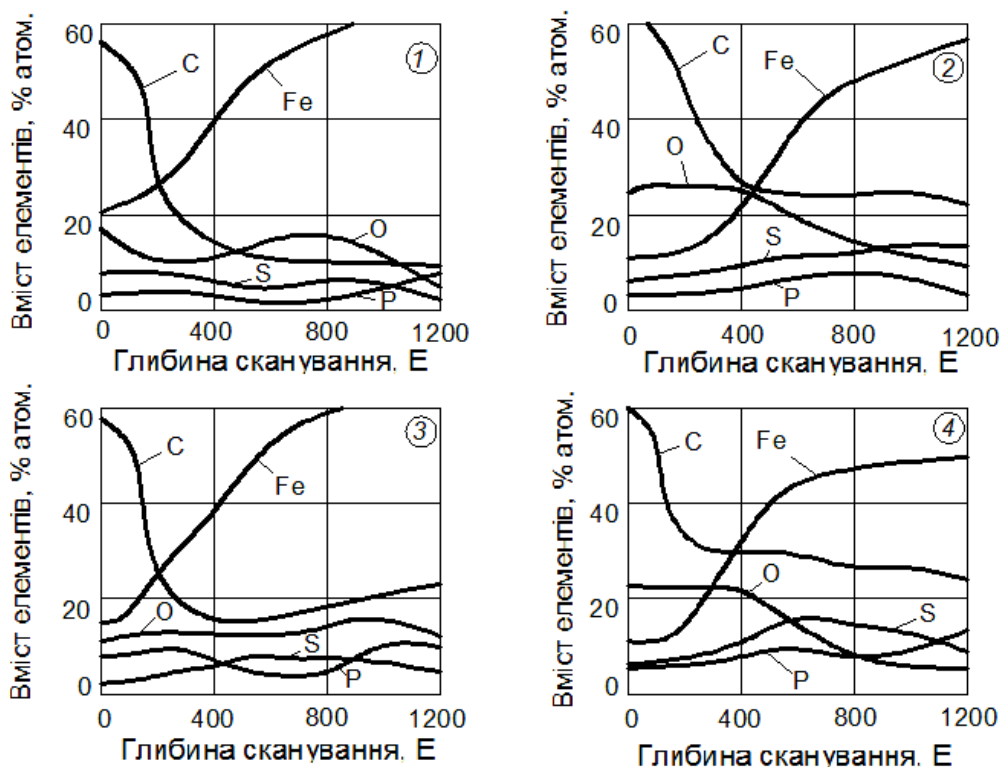
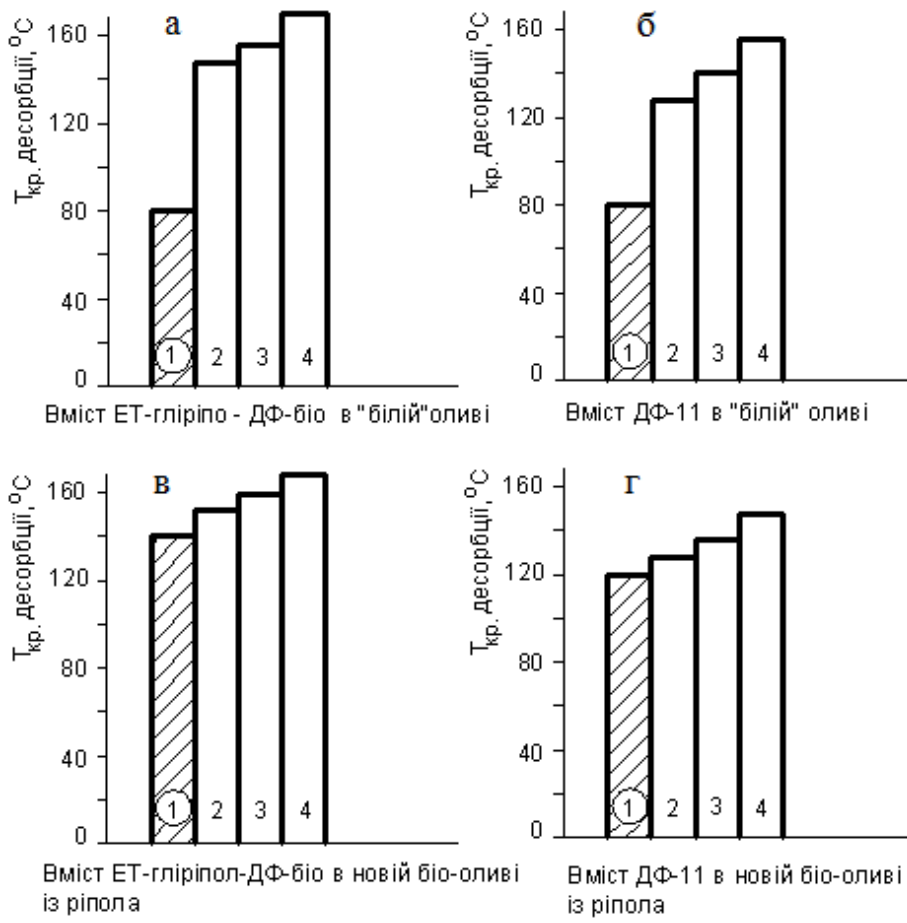


Рис. 4.6. Первневий склад поверхонь тертя сталі ШХ 15 після випробувань двох типів мастильних композицій із двома типами SP-присадок:
 1, 3 – синтетична олива ХС-40 + ТС 14,5 із ДФ-11 та ет-гліріпол- ДФ-біо;
 2, 4 – біоолива ет-гліріприцол-20 + ТС-14,5 із ДФ-11 та ет-гліріпол-ДФ-біо.

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 °C і 270 °C полягає у різному вмісті сульфуру і фосфору в поверхневому шарі. Очевидно, що за $T_{кр} > 80$ °C 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 °C до 165 °C), 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 $P_{кр.}$

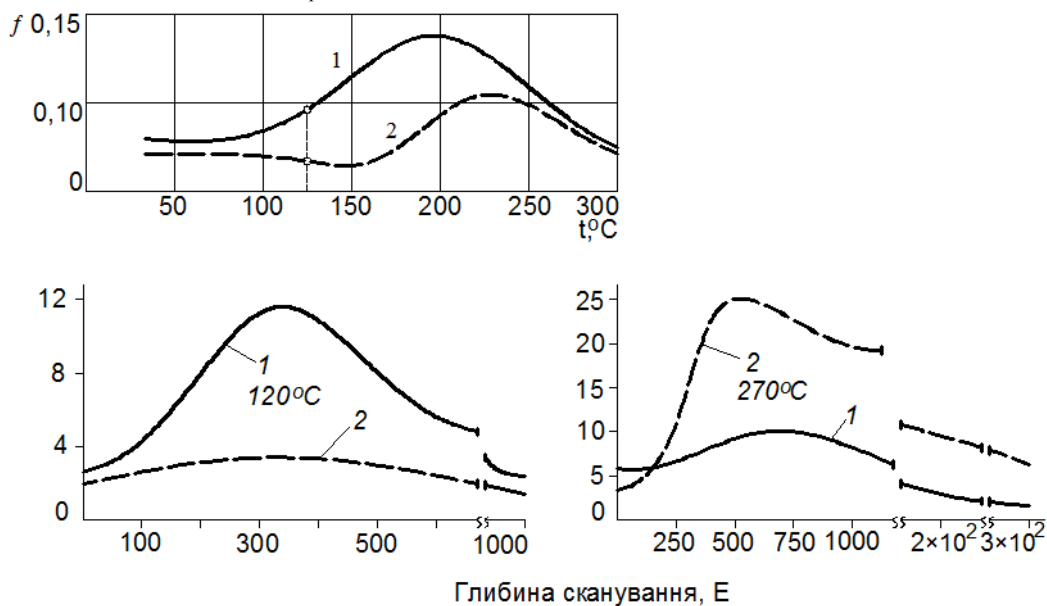


Рис. 4.8. Вплив біооливи ет-гліріприцол-20 на антифрикційні властивості (за значеннями коефіцієнта тертя f) і первневий склад поверхні тертя після випробувань на трибометрі КТ-2 зразків на основі "білої" оливи з присадкою ДФ-11: 1 – композиція з ДФ-11; 2 – теж саме + 5 % біооливи присадки ет-гліріпол-ДФ-біо.

Таким чином, цими дослідженнями доведено, що, за умов температури середовища, яка нижче температури хімічного модифікування $T_{хм}$ (від 150 °C до 180 °C), 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 °C до 200 °C), O-вмісні $TrX_{ім}Акт$ – 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.

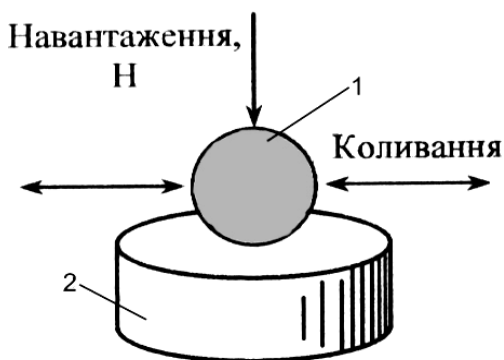


Рис. 4.9. Схема контакту кулька – диск на машині тертя SRV: 1 – сталеві кулька, 2 – сталевий диск.

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.

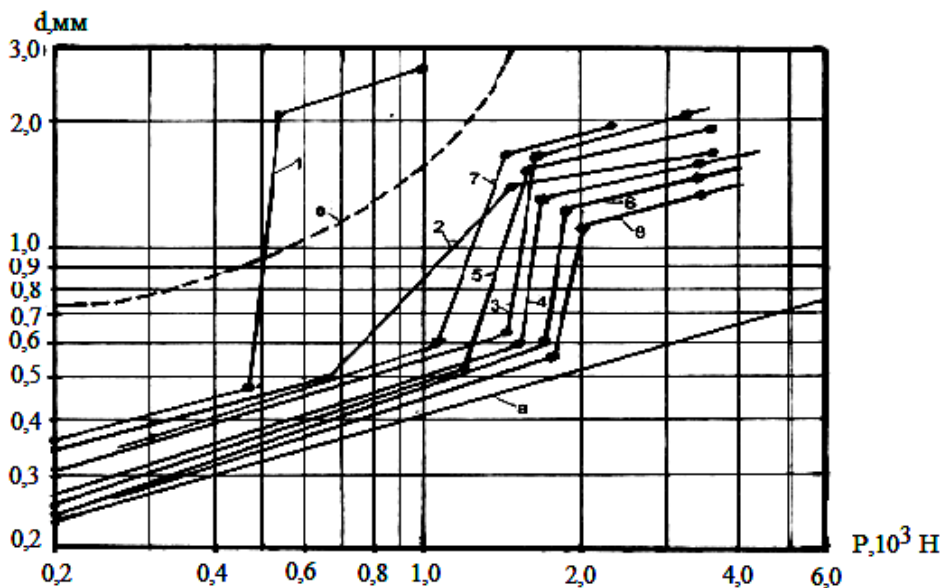


Рис. 4.10. Порівняння протизношувальних властивостей двох типів мастильних матеріалів: кращих зразків традиційних (мінеральних і синтетичних), нових біосинтетичних із олій (біо-олив) та мастильних композицій на їх основі за даними їх випробувань на чотирикульковому трибометрі ЧКМТ за ГОСТ 9490-75 (кульки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

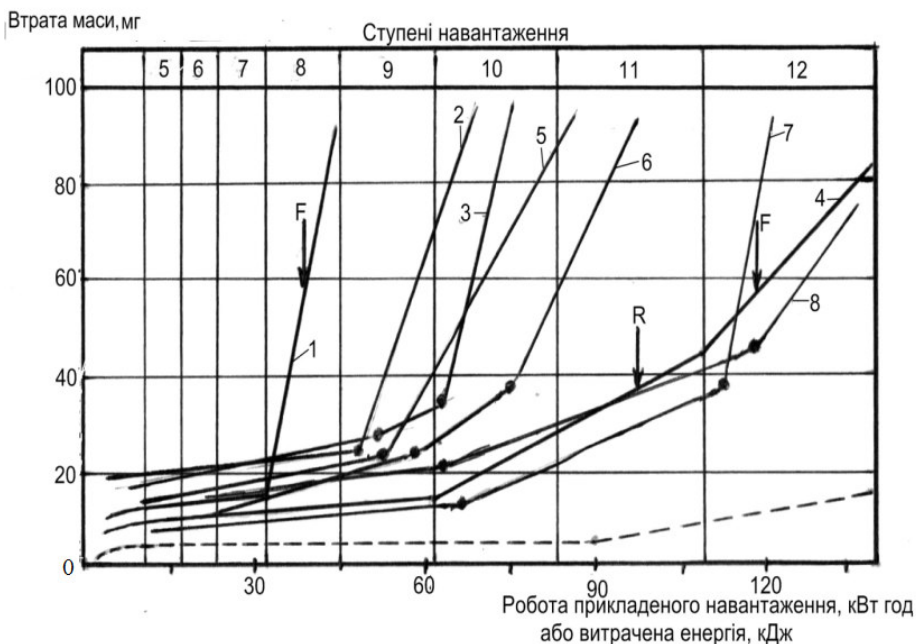


Рис. 4.11. Порівняння триботехнічної ефективності і трибохімічної активності двох типів мастильних матеріалів: краших зразків традиційних (мінеральних і синтетичних), нових біосинтетичних із олій та мастильних композицій на їх основі за даними їх випробувань на спеціальному стенді для трансмісійних олій 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 – імпорнтні 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 алкілірованих 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-Ultrон 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 суміщуваність 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 оливам 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 вимірюваного 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.

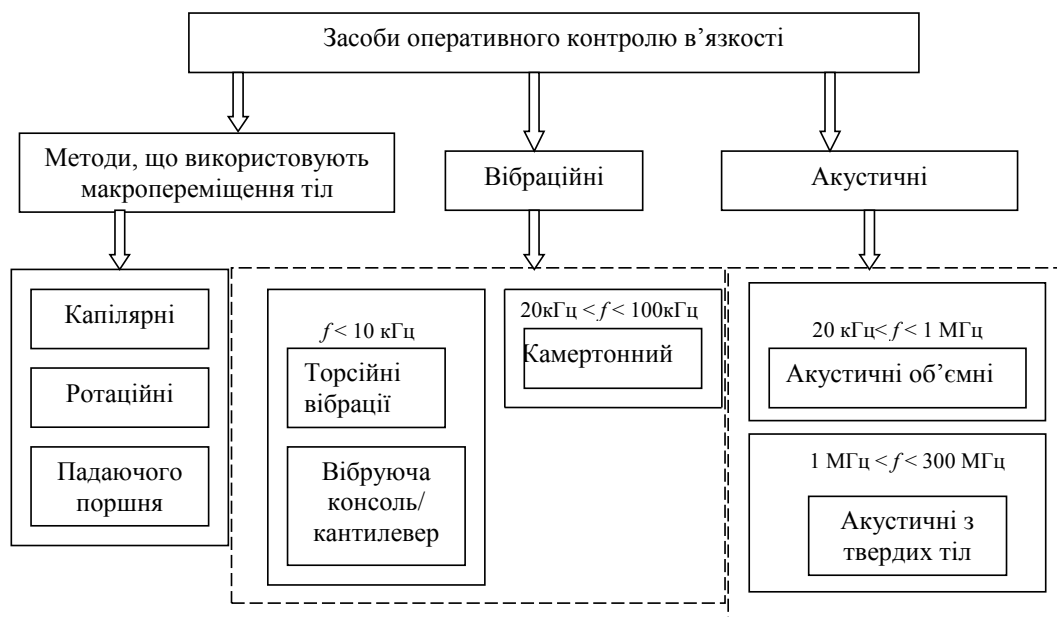


Рис.6.1. Засоби оперативного контролю в'язкості мастильних матеріалів.

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).

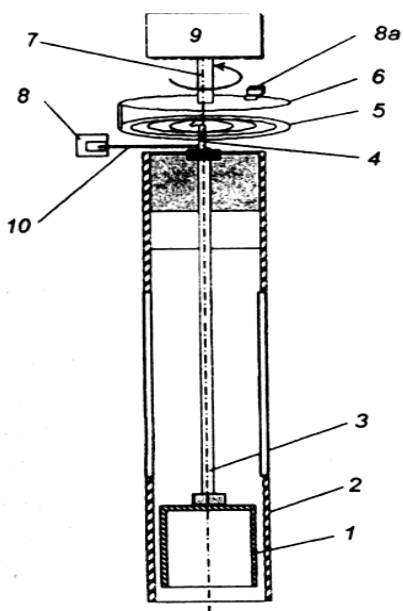


Рис. 6.2. Схема ротатійного віскозиметра:

- 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.

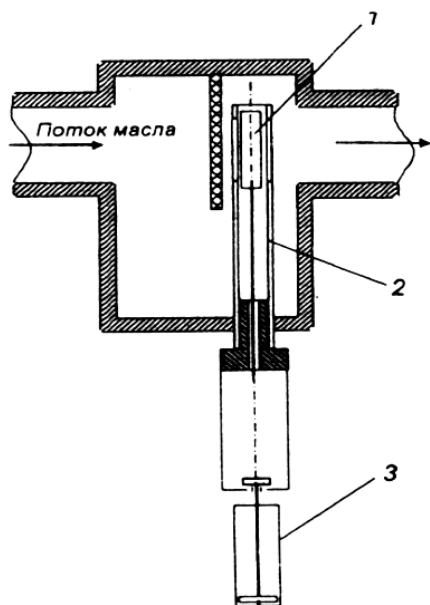


Рис. 6.3. Схема віскозиметра, в якому реалізується метод падаючого поршня:

- 1 – поршень;
- 2 – вимірювальна рурка;
- 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.

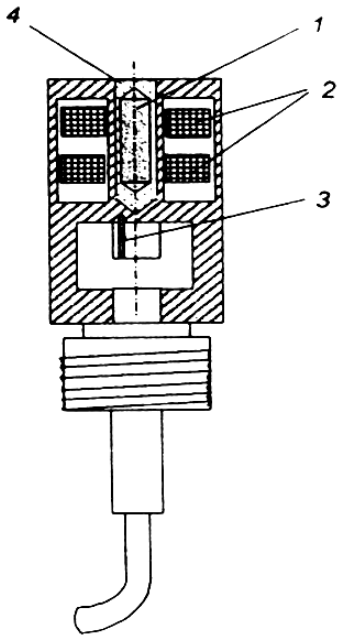


Рис. 6.4. Схема електромагнітного віскозиметра:
 1 – поршень;
 2 – електромагнітні котушки;
 3 – датчик температури;
 4 – вимірювальна порожнина.

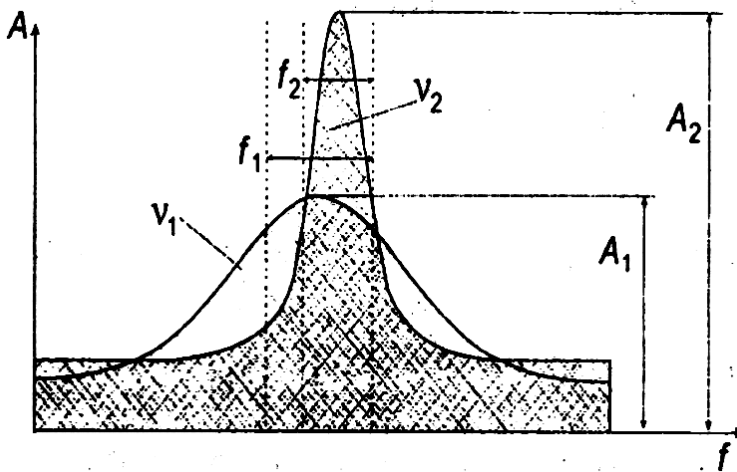


Рис. 6.5. Принципи вимірювання параметрів коливань вібратора із зміною в'язкості рідини: A_1 , A_2 – амплітуди та f_1 , f_2 – частоти коливань вібратора в рідині з в'язкістю v_1 та v_2 ($v_1 > v_2$), відповідно.

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:

$$\lg \lg(v + 0,8) = A - B \lg T \quad (6.6)$$

де v – кінематична в'язкість, сСт ;

A і B – сталі, які залежать від вуглеводневого складу олив.

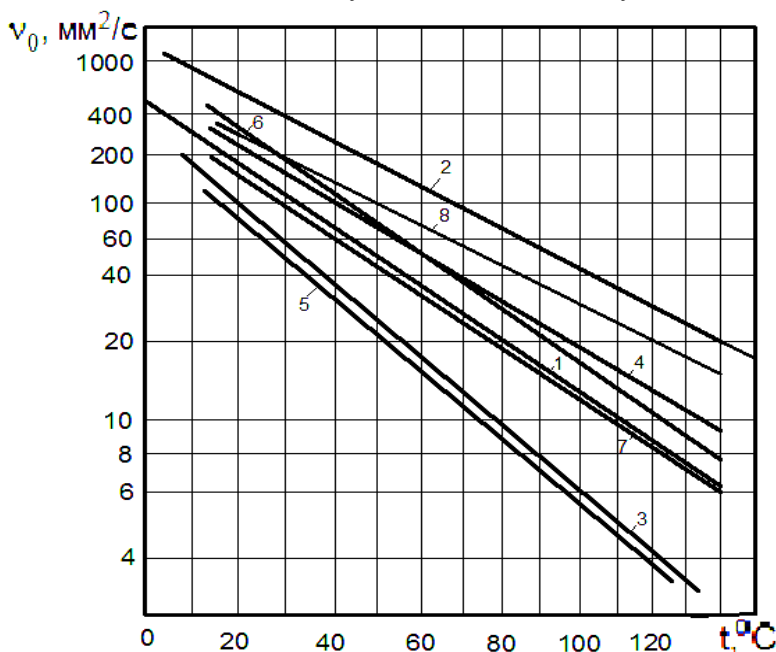


Рис. 6.6. Порівняльна діаграма в'язкісно-температурних залежностей базових олив різних за будовою і властивостями типів:

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.

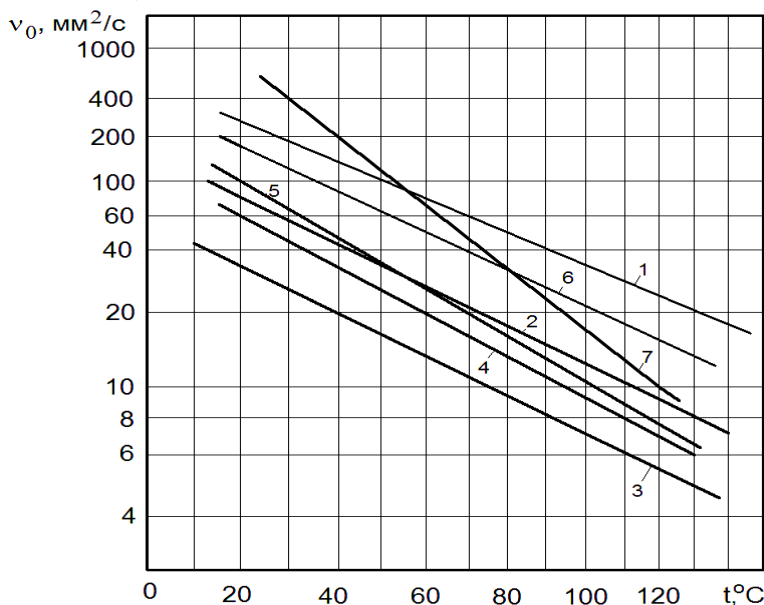


Рис. 6.7. Порівняльна діаграма в'язкісно-температурних залежностей мастильних композицій на основі базових традиційних і нових біосинтетичних олив:

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 оливо (традиційних і нових) представлених на цих рисунках, щоб зробити висновок, які з оливо характеризуються більш сприятливими залежностями $\nu = f(T)$ або $\eta = f(T)$.

15. Ще однією, більш узагальненою, якісною в'язкісно-температурною характеристикою оливо 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 оливо за температури 50 °С, сСт;

L – в'язкість оливо за температури 50 °С (сСт), для яких ІВ = 0;

H – в'язкість оливо за температури 100 °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 оливо і композицій з в'язкістю до 20 сСт за 100 °С (рис. 6.8).

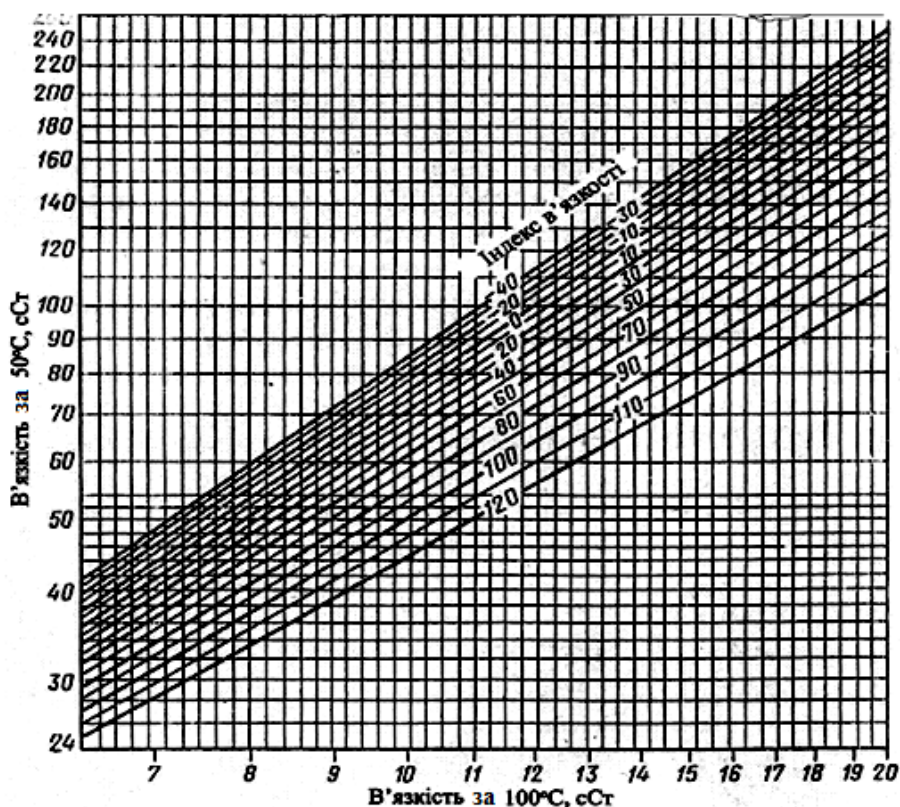


Рис. 6.8. Діаграма для визначення індексу в'язкості (ІВ) мастильних матеріалів, які мають в'язкість до 20 сСт (20 мм²/с) за 100 °С.

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] введені 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 олив 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, а, 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 контакт. 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, мм²/с;

ν_{Σ} – сумарна швидкість кочення у ділянці контакту, м/с;

ρ – приведений радіус кривизни контактуючих поверхонь, см;

P_{\max} – контактний тиск в зоні контакту, причому $P = 0,85 P_{\max}$, МПа.

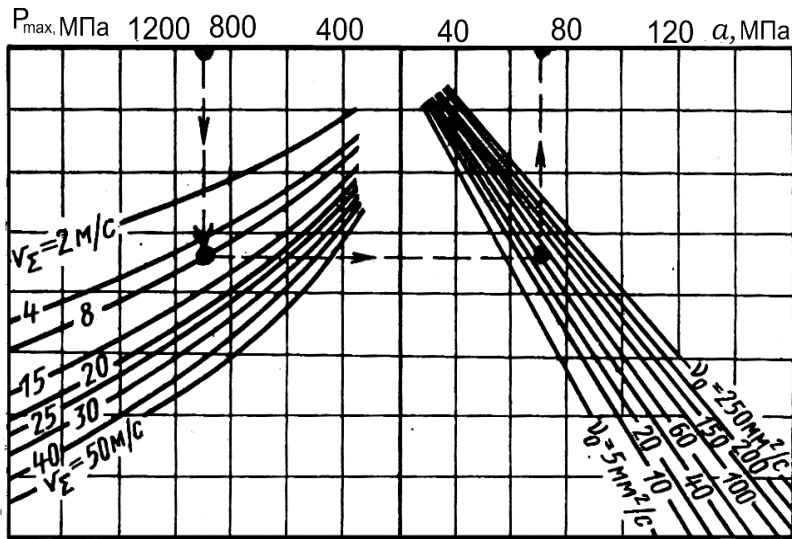


Рис. 6.9. Номограма для визначення коефіцієнта в'язкості мінеральних олив за послідовністю: від значень P_{\max} → до ν_{Σ} (м/с) → ν_0 (мм²/с) і далі → до значення α (МПа).

За даною формулою побудована номограма для визначення товщини плівки (h) в контакті 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:

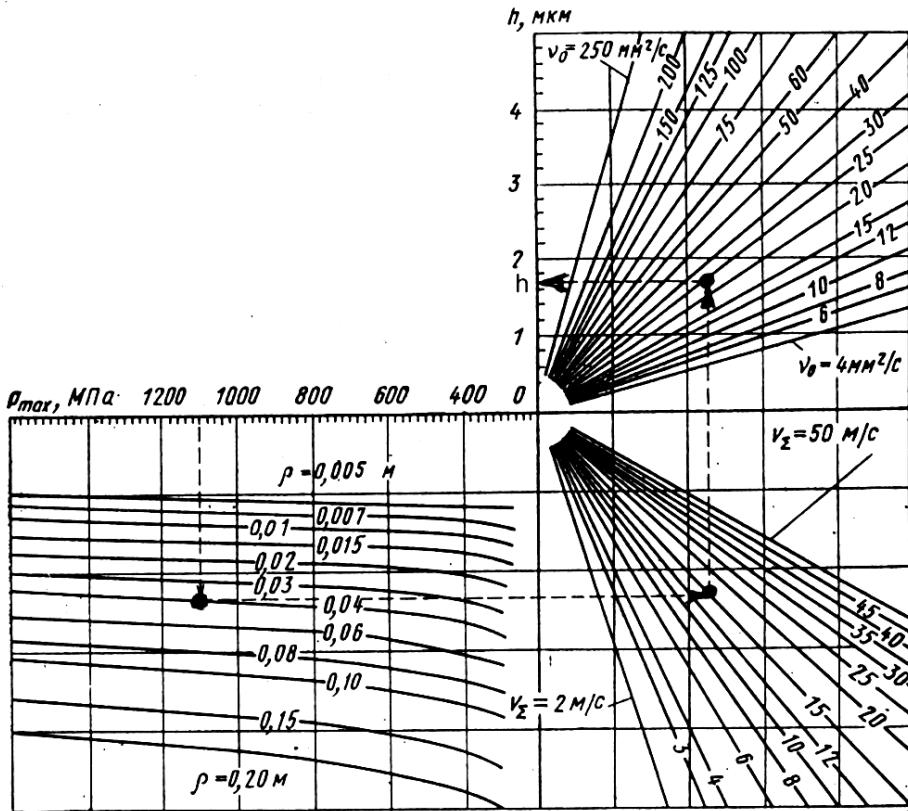


Рис. 6.10. Номограма для визначення товщини змащувальної плівки в контакті деталей вузлів тертя: від значень p_{max} → до v_{Σ} і далі до v_0 → до значень h .

$$\lambda = f \frac{(p \cdot v_k)^n}{\tau \left(\frac{t_p + t_o}{2} \right)^k} H, \quad (6.13)$$

- 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 сульфування 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 сульфування 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 %.

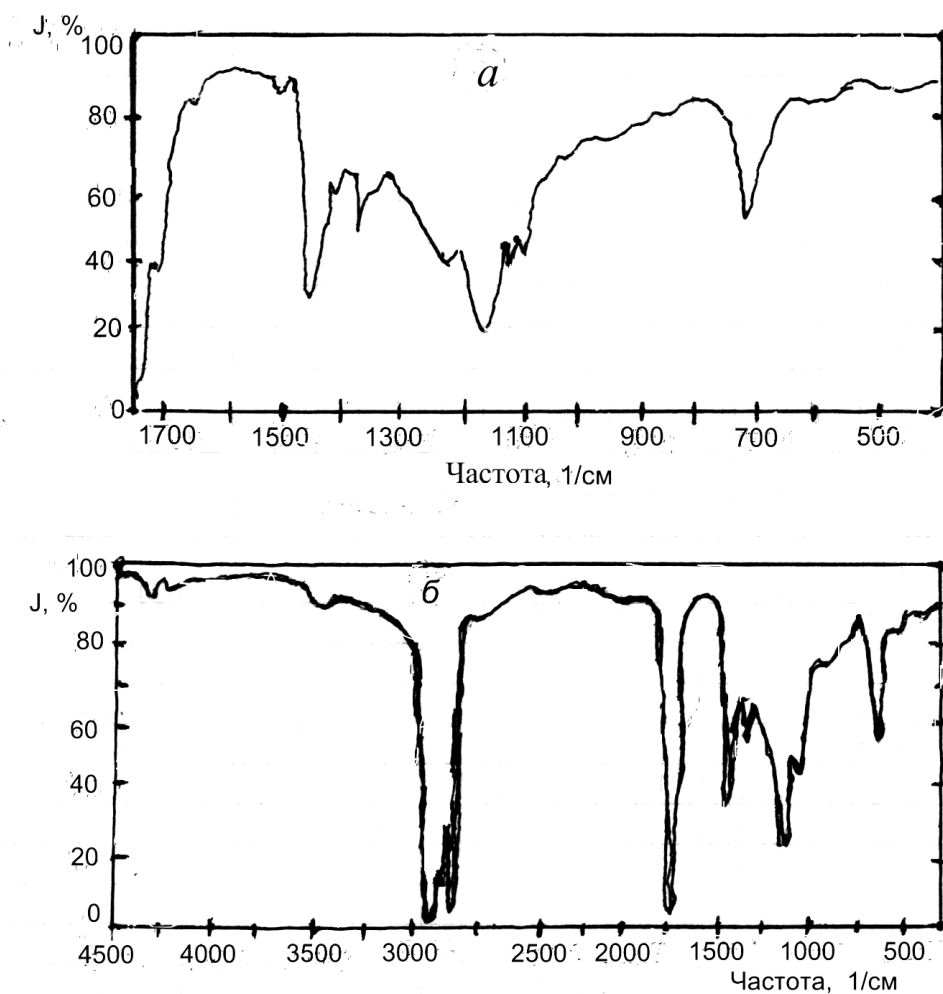


Рис. 7.1. ІЧ-спектр ріпакової олії (ріполу): *a* – фрагментна ділянка «відбитків пальців»; *б* – спектр в діапазоні частот $4500\text{-}400 \text{ см}^{-1}$.

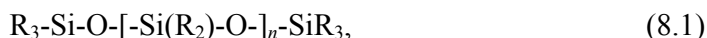
Спектр олеїнової кислоти взятий із джерел (спектрометр Н-800 фірми Гілгер і УОТС, призма (пігулька) NaCl, рідина та роздавлена крапля ~0,01 мм, діапазон хвильових чисел ν' від 650 см^{-1} до 3800 см^{-1}). Розшифровка ІЧ-спектрів виконана за [5, 6, 8]. В основу кількісного аналізу ІЧ-спектрів покладений 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.

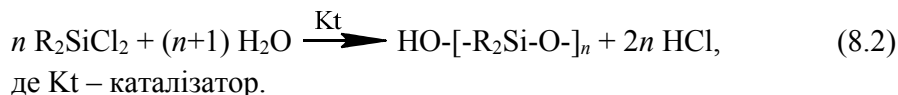
2. Залежно від сировини молекулярні ПСО-ланцюги містять певні структурні фрагменти, а саме:

- 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.

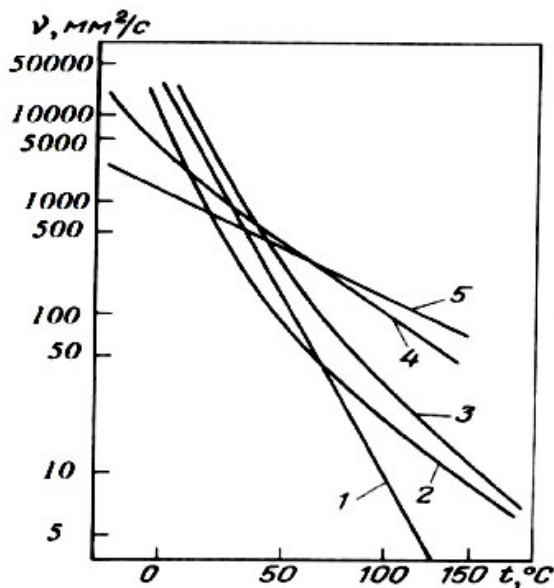


Рис. 8.1. В'язкісно-температурні залежності полісилоксанових олив залежно від типу бокових замісників при атомі Si: 1 – олива SAE-30; 2-4 – феніл-метил-силоксанові оливи з низьким (2), помірним (3) і високим (4) вмістом фенольних (C_6H_5-) груп відповідно; 5 – поліметил-силоксанова (ПМС) олива.

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.

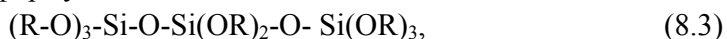
ПСО-оливи з високим феніл-заміщенням (ПФС-, ПФМС-оливи) використовують для змащування турбін, кульових вальниць, різних приладів, а також для вузлів тертя за умов високих температур. Високі температури спалаху, та низькі температури застигання, слабке поглинання води і вологи сприяють їх використанню 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 силосанах – це зв'язки типу Si-C, тобто $R_3\text{-Si-O-}$; $-\text{Si}(R_2)\text{-O-}$, тоді як в силосанових 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 силосанових естерів. Відомі також похідні з хлор-, фтор-, нітро-, алкоксі чи триалкоксі-групами. Властивості цих сполук різко відрізняються від властивостей силосанів.

15. Фізико-хімічні властивості полі-силосаново-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 °С 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 °С). За термічною стабільністю тетра-алкіл-силосани 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.

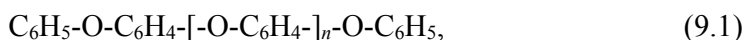
18. ПСОЕ-оливи використовують в основному як теплоносії, олив для автоматичних і дистанційно – керованих пристроїв військової техніки, холодоагентів і олив для холодникових машин. Для змащування вузлів тертя, що працюють за низьких температур, використовують пластичні мастила на базі ПСОЕ-олив (інколи у суміші з іншими синтетичними олівами) з літєвим мильним загущувачем, тощо.

Розділ 9

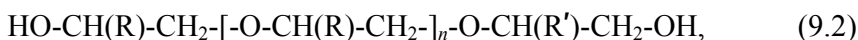
ПОЛІФЕНІЛОВІ ЕТЕРИ

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:

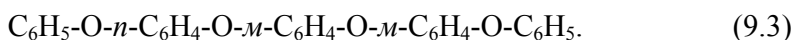


де $n \equiv 3 \dots 10$, вони аналогічні поліалкілен-гліколям:



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.

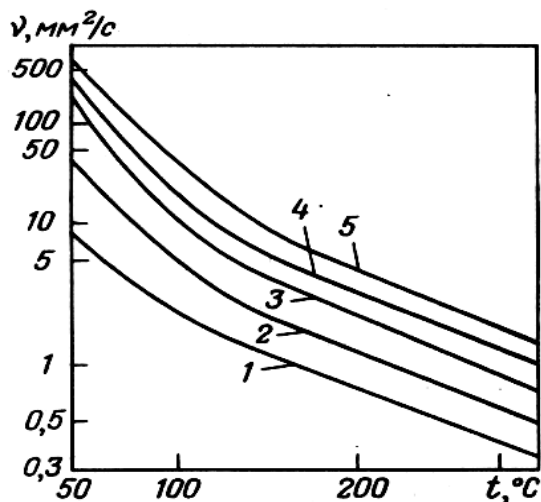


Рис. 9.1. В'язкісно-температурна залежність мета-заміщених полі фенілових етерів (1 – м-3Р2Е; 2 – мм-4Р3Е; 3 – ммм-5Р4Е4; 4 – мmmm-6Р5Е; 5 – мmmmm-7Р6Е) від 1→до 5 – зростання молекулярної маси етерів.

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 силосановими 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 силосанові 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:



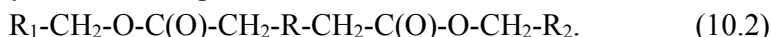
де R₁ і R₂ – однакові або різні за будовою вуглеводневі залишки.

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:

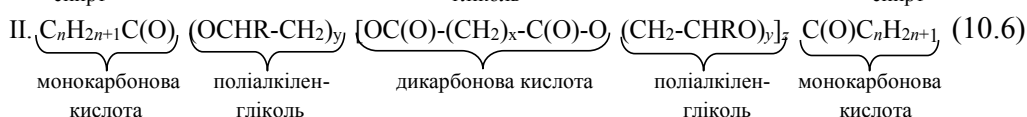
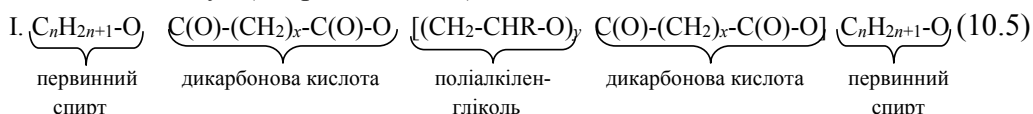


2.3. Естерні оливи, похідні від лінійних первинних спиртів $\text{R}'-\text{CH}_2-\text{OH}$, наприклад, алілового, гексилового, октилового тощо, та розгалужених дикарбонових кислот $\text{HO}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{R}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$, наприклад, метил- (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 олівами.

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 поліетиленгліколі 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 олівам 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 олів 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 олів, часто ще і за умови вмісту якісних присадок, що покращують індекс в'язкості до 170-180. Якісними в'язкісними присадками до діестерних олів 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 олів. Доведено, що несуча здатність естерних олів, комплексних естерів, полі-гліколь-естерів, естерів силікатної і фосфатної кислот приблизно вдвічі більше несучої здатності мінеральних олів. Цей функціональний показник настільки важливий, що незважаючи на високу вихідну їх несучу здатність, все ж таки до цих естерних олів додають спеціальні присадки з метою ще підвищити як несучу їх здатність, так і протизадирні властивості.

6. Дуже важливими характеристиками естерних олів 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 олів 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 олів, 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 олів 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.

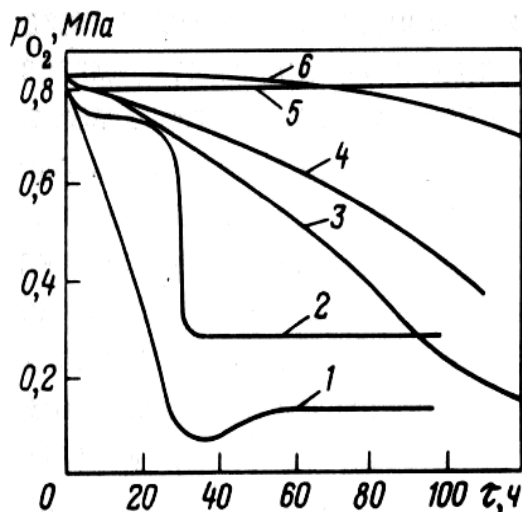


Рис. 10.1. Стійкість до окиснення важливих сировинних спиртів та діестерних олив, похідних від цих спиртів і карбонових кислот (адипінової і себацінової): тиск кисню (P_{O_2}) за $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ $0,8\text{ МПа}$ відповідно до стандарту ASTM D-525-55: 1 – C_8 -оксоспирт; 2 – 2-етил-1-геканол; 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 монокарбонowymi 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-поліоліні 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.

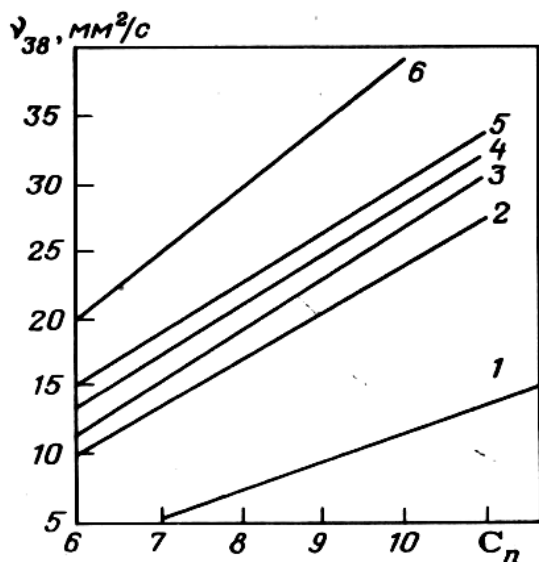


Рис. 10.2. Залежність кінематичної в'язкості (ν_{38}) різних неопентил-поліолових естерів від числа атомів (C_n) у ланцюгу карбонової кислоти: 1 – естер неопентил-гліколя; 2 – естер триметил-ол-етана; 3 – естер триметил-ол-пропана; 4 – естер триметил-ол-бутана; 5 – естер триметил-ол-гексана; 6 – естер 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.

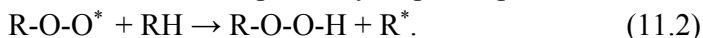
11.1. Антиокиснювальні присадки – антиоксиданти, дезактиватори металів

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.

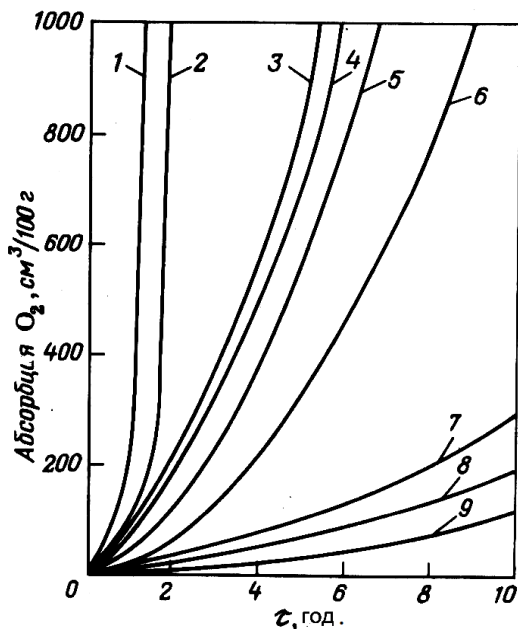


Рис.11.1. Здатність мінеральних оливи до окиснення за 175 °С залежно від глибини очистки та введення металів та інгібіторів:

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).

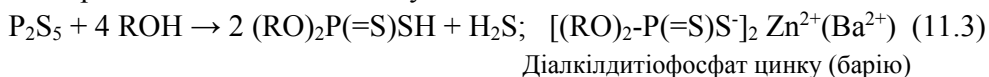
8. Сульфур і його сполуки є ефективними інгібіторами окиснення (хоча вони і виявляють кородуючу дію до металів). Раніше у якості інгібіторів використовували такі продукти, як сульфуровану спермацетову олію у вигляді складного естеру, та відповідні спирти аліфатичної будови, що мають досить високу термічну 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 ($-\text{CH}=\text{CH-CH}_2\text{-CH}=\text{CH}-$), 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 $\text{R}_2(\text{OH})\text{-C}_6\text{H}_2\text{-S-S-C}_6\text{H}_2\text{-(OH)R}_2$ 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-, бутіл-, 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 оксигену: донори електронів в *орто*- та *пара*-положеннях підвищують ефективність, тоді як акцептори електронів знижують ефективність.

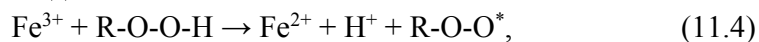
Фенолопохідні часто використовують у поєднанні з іншими антиоксидантами (наприклад, амінами, дисульфідами, полісульфідами). 2,6-Дитрет-бутил-4-метилфенол особливо ефективний для турбінних, трансформаторних олив та гідравлічних рідин і практично не має собі рівних серед низькотемпературних інгібіторів, 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.

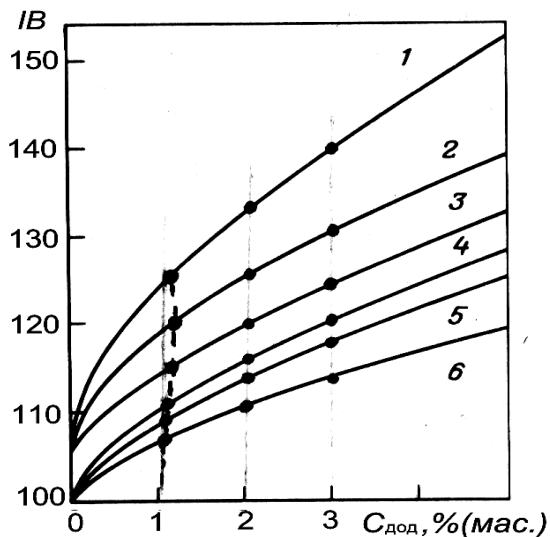


Рис. 11.2. Залежність ефективності в'язкісних присадок ($C_{\text{дод}}$, % мас.) від індексу в'язкості (IB) базової оливи для олив однакового походження: 1 – легка нейтральна олива; 2-6 – оливи марок SAE 10, SAE 20, SAE 30, SAE 40, SAE 50 відповідно; $C_{\text{дод}}$ – концентрація в'язкісної присадки.

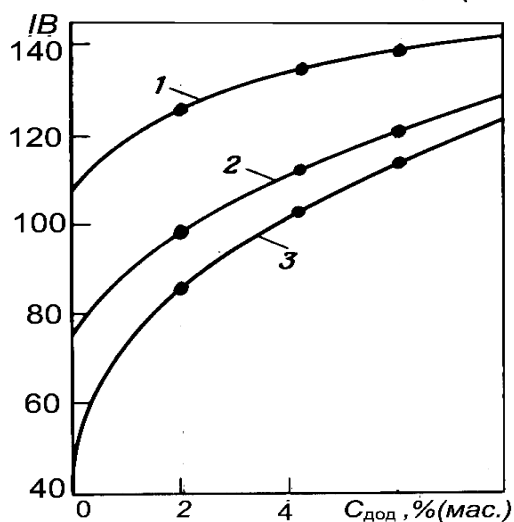


Рис. 11.3. Залежність ефективності в'язкісних присадок ($C_{\text{дод}}$, % мас.) від індексу в'язкості (IB) базових олив SAE 10: 1 – IB 108; 2 – IB 75; 3 – IB 48; $C_{\text{дод}}$ – концентрація в'язкісної присадки.

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 протигагу 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.

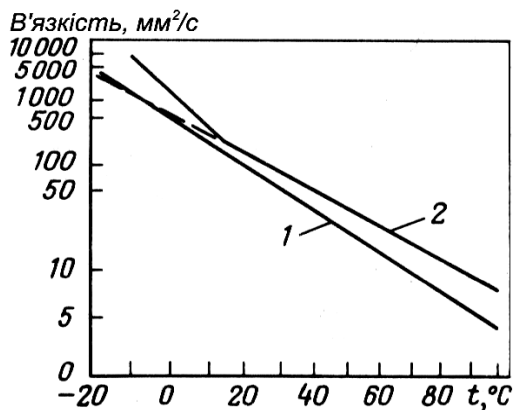


Рис. 11.4. Залежність кінематичної в'язкості (ν , $\text{мм}^2/\text{с}$) мінеральних олив з в'язкісними присадками та без них від температури (t , $^{\circ}\text{C}$):
1 – базова олива (IB 116); 2 – базова олива з в'язкісною присадкою (IB 153).

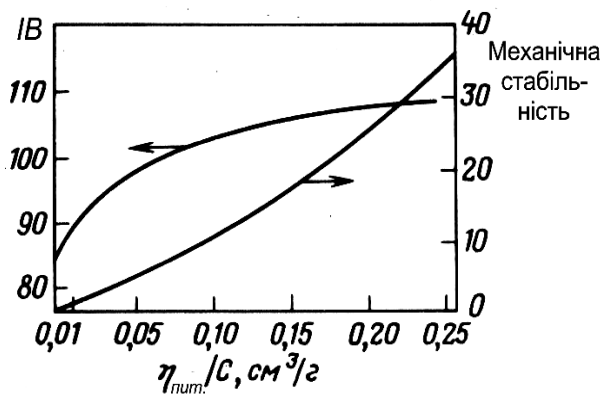


Рис. 11.5. Загущуючий ефект та механічна стабільність поліметакрилатів.

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 $(-15)^{\circ}\text{C}$. 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 оливоного «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 згоряння 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 потрібну 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 алкілфосфонових кислот $R-PO(OH)_2$ 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 олив. 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. Дисульфіді, 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 протизадирною 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 протизадирну 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 протизадирними властивостями. У якості протизадирних присадок також запатентовані полівінілхлорид (з молекулярною масою 300-500), хлоровані жирні кислоти та етери, хлоровані терпени та аміни.

4. Механізм протизадирної 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, бутилфосфонат, 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.

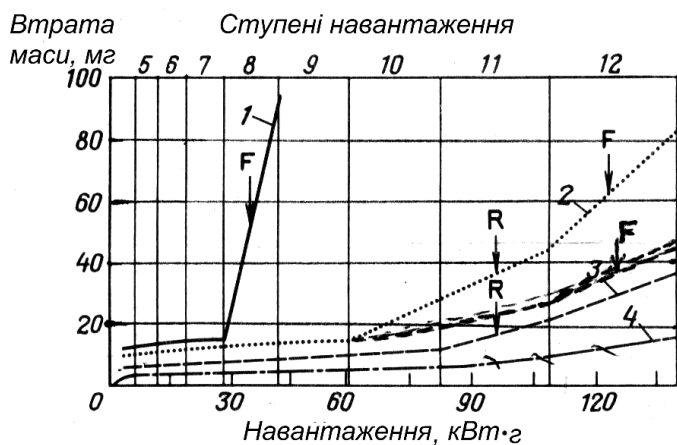


Рис.11.6. Ефективність протизадірної дії хлорованого парафіну (40 % хлору) під час випробування на стенді FZG A8.390: 1 – базова олива; 2-4 – базова олива та 2,5; 0,5 та 7,5 % (мас.) хлорованого парафіну відповідно; R – сліди схоплювання; F – задир.

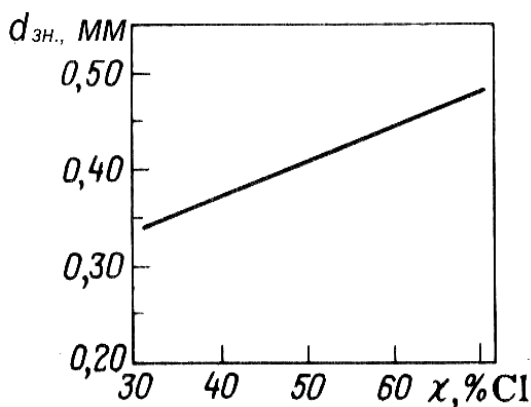


Рис.11.7. Залежність діаметра плями зносу $d_{зн.}$ від ступеня хлорування n -парафінів на чотирикульковій машині тертя за вмістом 2 % (мас.) хлору в оливі.

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 діалкілдітіофосфати 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 діалкілдітіофосфатів 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 (метиллові, 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 оливної 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.

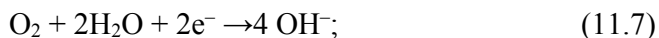
11.9. Деемульгатори

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.

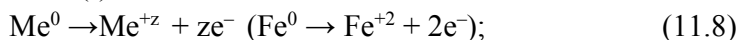
11.10. Інгібітори корозії

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:

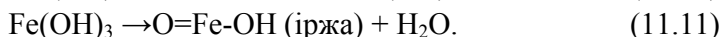
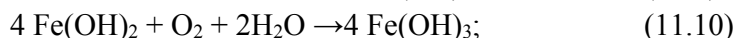
– на катодних мікроділянках (+):



– на анодних ділянках (-):



сумарно:



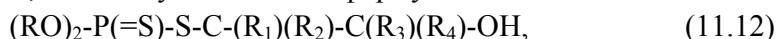
Тому, головна мета у боротьбі з корозією ґрунтується на запобіганні доступу цих речовин до поверхні контактуючих металів під час тертя та зношування.

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 нафтенової кислот, естери та нафтенові або дикарбонові кислоти з триетаноламіном, фталілалкіламіди лужноземельних металів, амінокарбонові кислоти тощо. Амідні насичених та ненасичених жирних кислот з алканаоламінами, 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, нафтових 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 катіонами Na⁺¹, K⁺¹, Ca⁺², Al⁺³ та їх сумішей.

3. Класифікація пластичних мастил за типом катіона 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, °C	Стійкість до вимивання водою за температури, °C за вимогами DIN 51 807
C	+ 60	0 або 1 за температури 40 °C
D	+ 60	2 або 3 за температури 40 °C
E	+ 80	0 або 1 за температури 40 °C
F	+ 80	2 або 3 за температури 40 °C
G	+ 100	0 або 1 за температури 90 °C
H	+ 100	2 або 3 за температури 90 °C
K	+ 120	0 або 1 за температури 90 °C
M	+ 120	2 або 3 за температури 90 °C
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 випаровування, 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 оливі. 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 оливну 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.

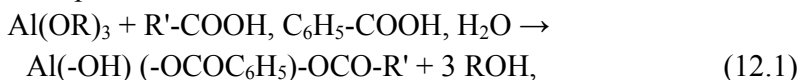
3. Особливою і заслуженою популярністю у споживачів користуються літієві пластичні мастила, частка яких становить більше 60 % всього обсягу пластичних мастил. Їх одержують за реакцією гідроксиду літію з відповідними ВЖК або тригліцеридами рослинних олій – жирів у середовищі мінеральних чи синтетичних базових олив 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*-октадецилтерефталату 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*: поліетилен, 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						

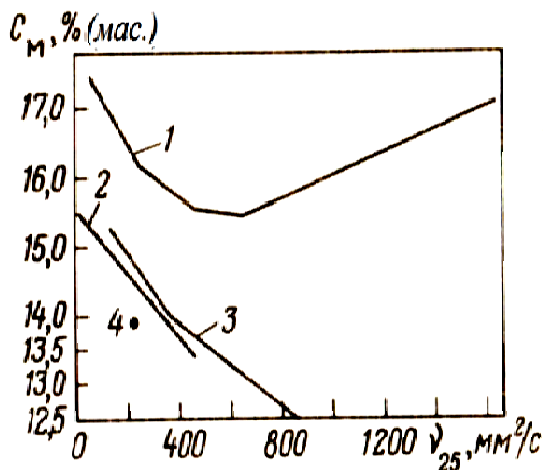


Рис. 12.1. Вплив вмісту мила S_m в пластичних мастилах із заданою penetрацією (220/0,1 мм за 60 °С), а також типу і індексу в'язкості мінеральних оливи (ІВ) на кінематичну в'язкість ν_{25} мастил: 1 – олива селективного очищення (СО) з ІВ 93; 2 – олива СО з ІВ 50; 3 – оливи кислотного очищення з ІВ 50; 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 широке 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. Контакттор 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.*

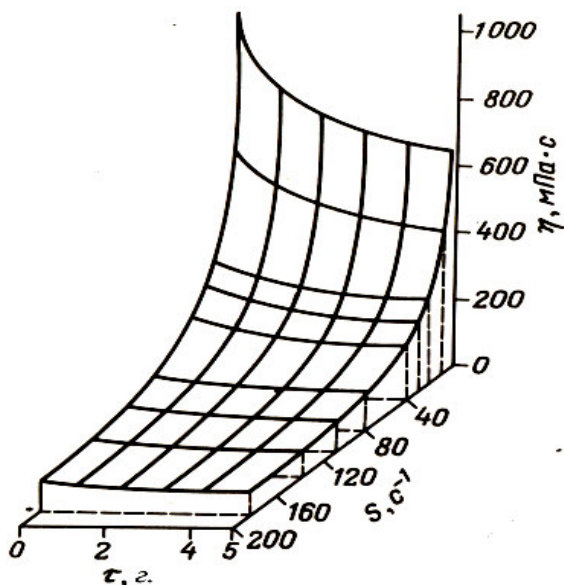


Рис. 12.2. Залежність між в'язкістю η , швидкістю зсуву S і тривалістю зсуву τ , що характеризує функціональні властивості пластичних мастил.

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:

$$\sigma = \eta_6 \cdot S. \quad (12.5)$$

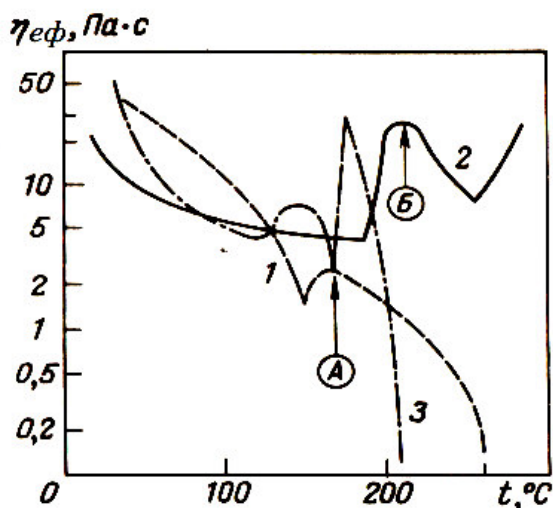


Рис. 12.3. Залежність ефективної в'язкості (η_{ef}) пластичних мастил різного типу від температури (t) за стандартом ASTM D 3232: 1 – алюмінієве комплексне мастило; 2 – кальцієве комплексне мастило; 3 – мастило на основі натрієвого мила; А – розширення мастила із вимірювального зазору; Б – затвердіння (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 літієві і кальцієві комплексні мастила
30-60	Добрий	Літієві 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_{cb}); б) у закритому тиглі (T_{cz}); температура займання, °С (T_{zm}); 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 ($\eta_{эф.}$), 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 витриманням 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.

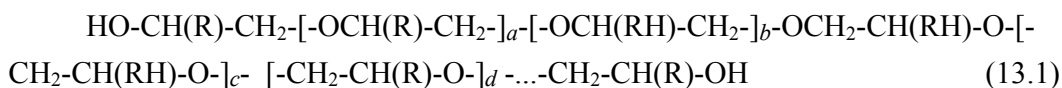
Використання каталізаторів Фріделя-Крафтса, наприклад $AlCl_3$, $FeCl_3$, BF_3 обумовлює досягнення більш широкого молекулярно-масового розподілу. За цих умов з оксидом пропілену отримують продукти з високим вмістом вторинних кінцевих ОН-груп внаслідок відмінностей в механізмі реакції за участю йонів 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 (-O-CH₂-CH₂-..). 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).

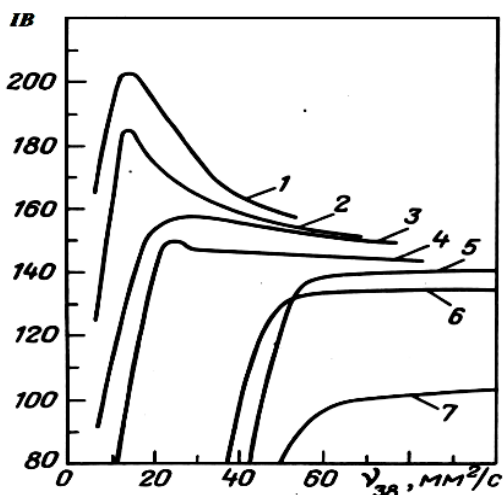


Рис. 13.1. Залежність індексу в'язкості (ІВ) від кінематичної в'язкості (ν_{38}) деяких ПАГ-олив: 1 – діетер оксиду етилену-пропілену; 2 – діетер діоксиду пропілену; 3 – моноетер оксиду етилену-пропілену; 4 – моноетер оксиду пропілену; 5 – діол оксиду етилену-пропілену; 6 – діол оксиду пропілену; 7 – 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 олів є виробництво гідравлічних і гальмівних рідин, особливо на основі водорозчинних кополімерних ПЕт-ППр-гліколей із збільшеними в'язкостями. Але змащувальні властивості цих олів 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 олиив – 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 оливи 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 питоме 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.

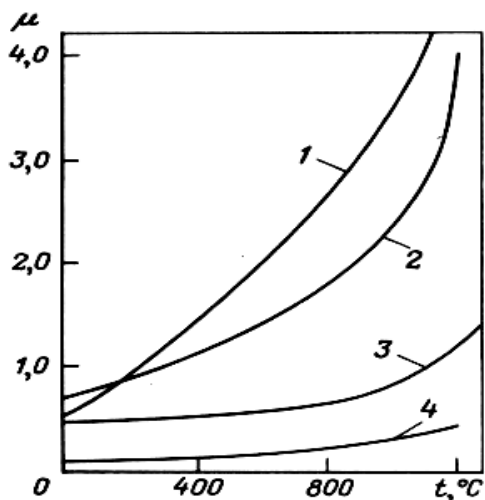


Рис. 14.1. Залежність коефіцієнта тертя μ від температури t процесу дегазації оксидних шарів на різних матеріалах та їх показного чинника «структура – властивість»; значення моментів тертя (розрахунок коефіцієнтів тертя) виміряні після охолодження зразків за умови $t_{\text{станд.}}$ у вакуумі: 1 – нікол; 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.

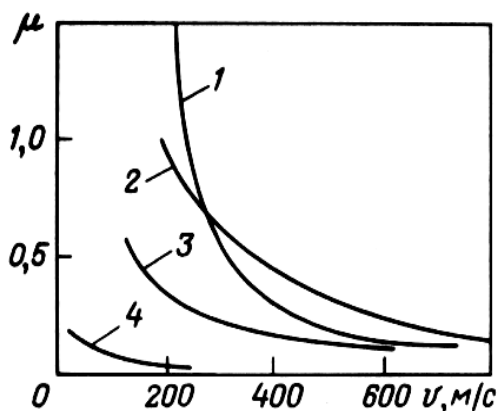


Рис. 14.2. Залежність коефіцієнта тертя μ деяких металів по сталі у вакуумі від швидкості ковзання v : 1 – мідь; 2 – алюміній; 3 – молібден; 4 – бісмут.

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 $E_{C-C} = 716 \text{ кДж/моль}$, тобто значно більша, ніж енергія між шарами $E_{\text{між площ.}} = 17 \text{ кДж/моль}$.

Графіт, як діамантний 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 діамантним 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 порошків, 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.

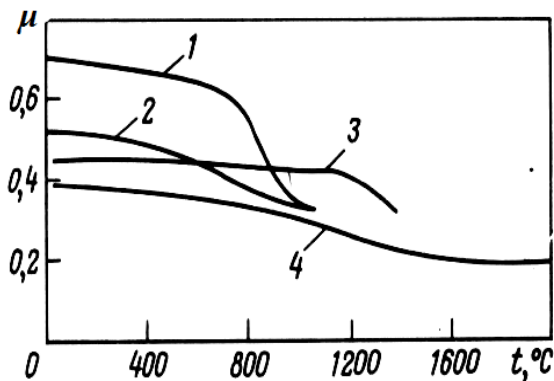


Рис. 14.3. Залежність коефіцієнта тертя μ у вузлі тертя, змащеного нітридом бору і графітом:

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.

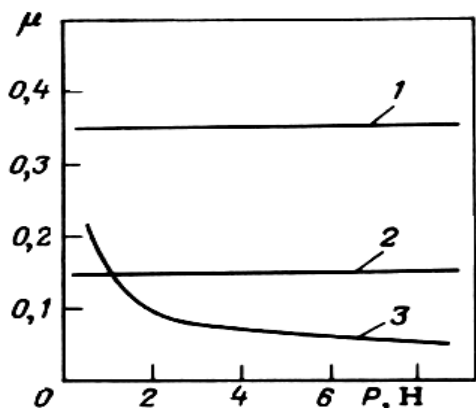


Рис. 14.4. Вплив змашувального середовища вузла тертя і навантаження (P) на антифрикційні властивості коефіцієнта тертя (μ): 1 – сухе тертя інструментальної сталі; 2 – сталь, змащена індустріальною оливою; 3 – шар індію (4·кмм), що нанесений на сталь.

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 самозмащувальних 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 задирів у період припрацьовування. 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 (°С)

Клас ISO*	Індекс в'язкості (ІВ)	Максимальна в'язкість (v_{\max}) під час пуску**, мм ² /с			Робоча в'язкість ($v_{\text{роб.}}$), 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 °С 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).

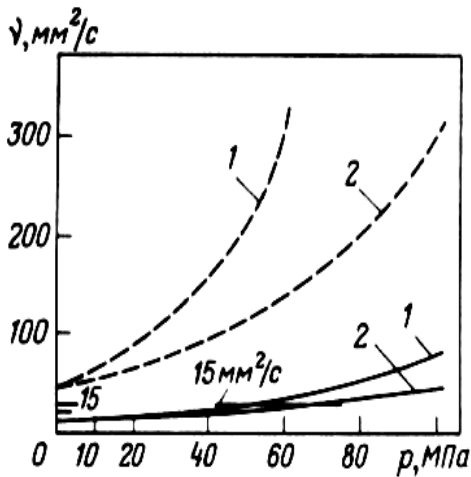


Рис. 15.1. Залежність в'язкості ν гідравлічних олиव групи ISO VG 46 різного походження за 40 °C (-----) і 80 °C (————) від тиску p : 1 – нафтенова олива; 2 – парафінова олива.

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.

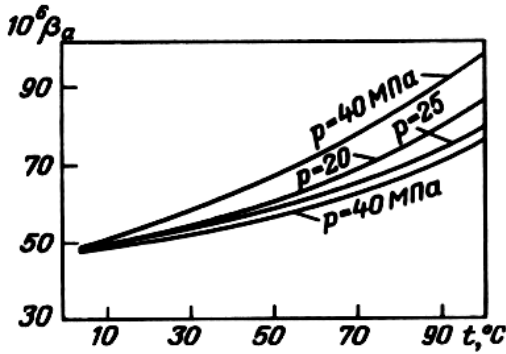


Рис. 15.2. Залежність коефіцієнта адиабатичної стискаємості β_a від температури t і тиску p (мінеральна олива з $IV \approx 100$).

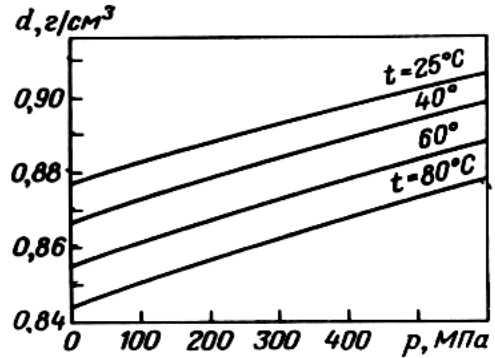


Рис. 15.3. Залежність густини гідравлічної рідини (ISO VG 46) від тиску P і температури t .

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, підйимально-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 силоксанові 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

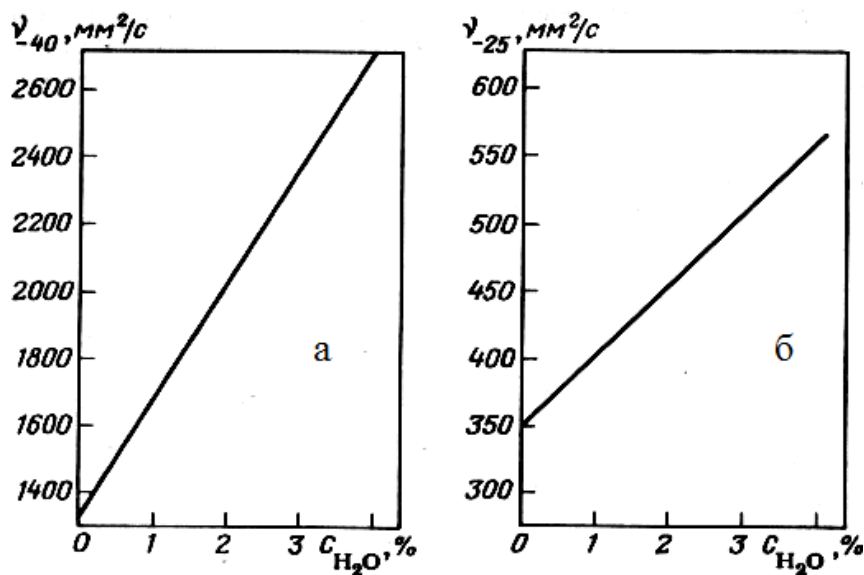


Рис. 15.4. Вплив вмісту води ($C_{\text{води}}$) у полігліколевих гальмівних рідинах (DOT3) на зміну в'язкості ν за: а) -40 °C і б) -25 °C.

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.

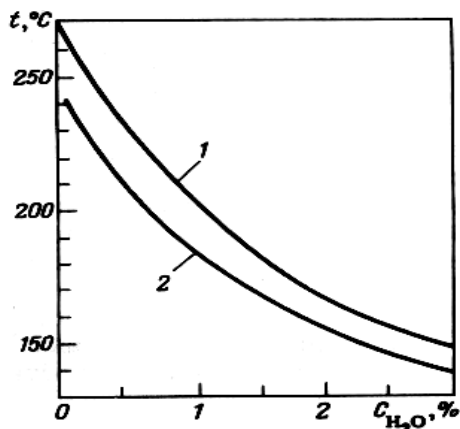


Рис. 15.5. Вплив вмісту води (C_{H_2O}) на температуру кипіння полігліколевих гальмівних рідин (DOT 3) та на утворення парових пробки: 1 – температура кипіння (ASTM D 1120); 2 – парові пробки.

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°С); 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).

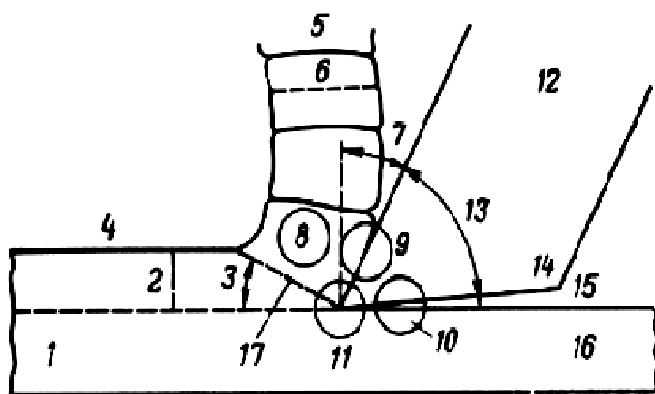


Рис. 16.1. Механізм процесу структуроутворення оброблюваного різанням матеріалу як функція геометрії різання інструментом з одною ріжучою кромкою: 1 – заготовка; 2 – глибина різання; 3 – кут нахилу ріжучої грані; 4 – вихідна поверхня; 5 – стружка; 6 – товщина стружки; 7 – кут (γ) різання; 8 – ділянка 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.

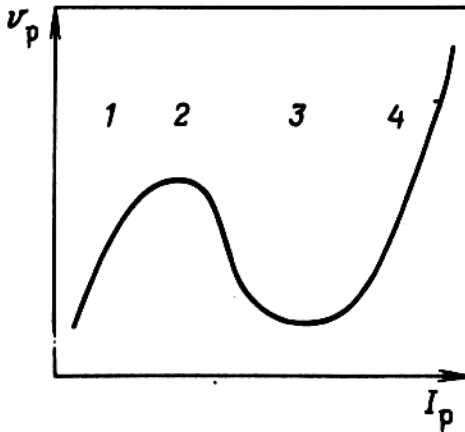


Рис. 16.2. Вплив швидкості різання v_p на загальне зношення різачка I_p за умови постійної тривалості різання: 1 – абразивне зношення; 2 – налипання металу на кромку; 3 – утворення дучки на передній грані різачка; 4 – зношення за умови нагрівання.

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.

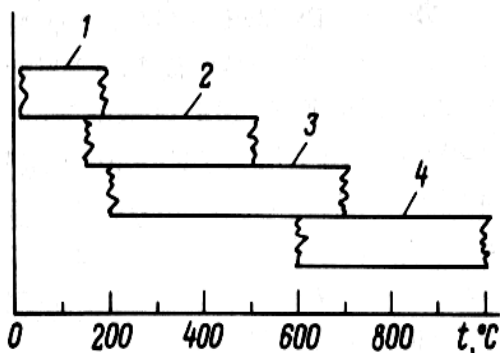


Рис. 16.3. Температурні діапазони трибохімічної активності присадок до МОТЗ, які утворюють на механічних поверхнях: 1 – мила металів; 2 – хлориди металів; 3 – фосфіди металів; 4 – сульфід металів.

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 орга-нічних 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 сульфурвмісних 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 ємкостях-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 оброблювального 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 заготівкою.

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), сульфору (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-MARN». 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 conditions 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. І. 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: pprints@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