

Розрахунки проводили укрупнено в цінах 1996 р. (курс 1 \$ = 1,8 грн.). Собівартість 1000 м³ синтез-газу, який одержується газифікацією вугілля становила 133,8 грн.

Як видно з таблиці, на сучасному рівні ціноутворення на енергоресурси та витрати на їх переробку, виробництво згаданих продуктів з вугілля не є конкурентоспроможним порівняно з природним газом. Але враховуючи обмеженість запасів природного газу, його зростаючий дефіцит, а також зростання технологічного рівня видобування та переробки вугілля, треба чекати, що найближчим часом вугілля посяде місце поряд з нафтою та природним газом.

1. Гулямов Ю.М., Агабалян Л.Г., Ковбык А.А. Синтетические топлива для карбюраторных двигателей и технология их получения из попутных газов металлургии // Научно-технические достижения. 1989. № 5. С. 18-26. 2. Sclyfr M.G. Ukrainian coals: resources, output, utilization // Fuel. 1994. N 10. P. 1672-1678. 3. Скляр М.Г., Старовойт А.Г. О развитии углеперерабатывающей промышленности Украины // Кокс и химия. 1997. № 1. С. 2-9. 4. Бочкарева Э.Н. Угольная промышленность Украины: стратегия развития // Уголь Украины. 1997. № 12. С. 18-21.

УДК 661.715

ЗМАЩУВАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ТИКСОТРОПНИХ СИСТЕМ НА БАЗІ НАДЛУЖНОГО СУЛЬФОНАТУ КАЛЬЦІЮ

© Євген Кобилянський, Олег Македонський, Олег Мішук,
Юрій Ішук, 2000
УкрНДІП "МАСМА", м. Київ, пр. Палладіна, 46
АТ "АЗМОЛ", м. Бердянськ, вул. Шаумяна, 2

Досліджені змащувальні характеристики модельних систем на базі тиксотропного надлужного сульфонату кальцію за різних кінематичних, температурних та навантажувально-швидкісних умов на машинах тертя. Показаний синергетизм дії надлужного сульфонату і тетраборату кальцію на антагоністичний вплив додатку 12-гідроксистеарату кальцію на змащувальні характеристики як надлужного сульфонату кальцію, так і системи "надлужний сульфонат-тетраборат".

Lubricating characteristics of simulative systems based on thixotropic overbased calcium sulfonate at different kinematic, temperature and load-speed conditions have been studied on a number of friction machines. Synergistic action of overbased calcium sulfonate and tetraborate as well as the antagonistic effect of calcium 12-hydroxystearate addition upon lubricating characteristics of both overbased calcium sulfonate and the system «overbased sulfonate-tetraborate» are shown.

Донедавна вважали, що мастила за природою загусника поділяються на чотири групи: мастила на мильних, неорганічних, органічних та вуглеводневих загусниках [1]. Одержання тиксотропних систем на базі надлужного

сульфонату кальцію започатковує нову генерацію пластичних мастил [2]. Міцела надлужного сульфонату містить неорганічне ядро, олеофілізоване органічним модифікатором.

Найвищі показники якості мають комплексні надлужні сульфонатні мастила, які характеризуються такими унікальними властивостями, як виняткова механічна і висока термічна стабільність, надзвичайна стійкість проти дії води та корозії, а також прекрасні змащувальні властивості. Завдяки цим своїм якостям вони успішно експлуатуються у важконавантажених вузлах тертя та у вузлах тертя, що працюють у вологому або агресивному середовищах. Водночас залежність антифрикційних, протизношувальних та протизадирних характеристик мастильних систем подібного класу від їх компонентного складу вивчена недостатньо. Дослідження відповідних закономірностей сприятиме розвитку уявлень про механізми змащувальної дії надлужних сульфонатів і створенню більш ефективних мастил.

Метою роботи було вивчення змащувальних характеристик модельних систем на базі надлужного сульфонату кальцію за допомогою моделювання на машинах тертя різноманітних кінематичних, температурних, навантажувально-швидкісних умов експлуатації та дослідження фізико-хімії поверхонь тертя.

Для виявлення механізмів поверхневої активності надлужного сульфонату під час тертя виготовили модельні зразки з добавками тетраборату кальцію (хімічно-активний додаток) та 12-гідроксистеарату кальцію (поверхнево-активний додаток). Кількісний склад компонентів у досліджуваних зразках наведено в табл. 1. Зразки 1, 3 і 4 мастил мали подібні об'ємно-механічні характеристики. Зразок 2 виявився рідким.

Таблиця 1

Кількісний склад компонентів у зразках комплексного надлужного сульфонатного мастила

Назва компонентів	Кількість компонентів, % мас.			
	Зразок 1	Зразок 2	Зразок 3	Зразок 4
Сульфонат кальцію	8	8	8	8
Карбонат кальцію	16	16	16	16
Тетраборат кальцію	-	4,2	-	4,2
12-гідроксистеарат кальцію	-	-	8,5	8,5
Олива	до 100%	до 100%	до 100%	до 100%

Окрім загальнопоширеного визначення змащувальних властивостей на чотирикульковій машині тертя ЧМТ-1 (ГОСТ 9490, критерії – критичне навантаження P_k , навантаження зварювання пари тертя P_z та діаметр сліду зношування кулі D_z при частоті обертів 1460 хв^{-1} [3]) протизношувальні, протизадирні, а також антифрикційні характеристики модельних систем вивчали на машинах типу Falex за чотирикульковою схемою (ASTM D 2596, останній ступінь навантаження до схоплення F_{lns} та точка навантаження зварювання пари F_{wlp} при частоті обертів 1770 хв^{-1} [4]), за схемою блок-кільце методами Тімкена (ASTM D 2509, ОК-фактор критичного навантаження при

частоті обертів 800 хв^{-1} [5]) і осцилюючого руху (ASTM D 3704, ширина лунки зношування H_z при частоті коливань 100 хв^{-1} [6]), за схемою куля-площина під час коливально-поступального руху на вібротрибометрі Optimol SRV (DIN 51834, коефіцієнт тертя μ , діаметр сліду зношування кулі D_0 та тиск під час досягнення зварювання пари тертя $P_{зв}$ при різних частотах коливань [7]). Стабільність впливу надлужних сульфонатів на тертя визначали за допомогою машин МАСТ-1 і Falex у діапазонах температур $20-350 \text{ }^\circ\text{C}$ і обертів $100-4000 \text{ хв}^{-1}$ за методиками УкрНДІНП "МАСМА" [8] (коливання коефіцієнта тертя μ в усьому дослідженому діапазоні температур і обертів; діаметр сліду сумарного зношування кулі після випробувань у всьому діапазоні температур і частот обертів $D_{зв}$; критична частота обертів $N_{кр}$, вище якої відбувається зміна нормального тертя на схоплення пари). Поряд з традиційною парою тертя сталь-сталь (ШХ15) були випробувані пари сталь-бронза і сталь-дюралюміній. Залежність морфології та хімічного складу поверхонь тертя від компонентного складу тиксотропних систем досліджували методами електронної растрової мікроскопії, профілометрії, електронної оже-спектроскопії за допомогою оже-мікрозонду JAMP-10S.

Результати експериментальних досліджень ілюструють таблиці 2-4. Використані методики та різні машини тертя дають змогу реалізувати різноманітні енергетичні діапазони, в яких мастильний матеріал виявляє відмінні механізми поверхневої активності і по-різному впливає на трибологічні характеристики пари тертя. Фактично, всі досліджені зразки мастил на базі надлужного сульфонату кальцію за наведеними трибологічними показниками можна зарахувати до групи EP-мастил за класифікацією ISO. Водночас треба констатувати, що зведення досліджень тільки до методики ГОСТ 9490, яке часто практикується, не дозволяє правильно зробити висновок про вплив різного компонентного складу зразків (табл. 1).

Таблиця 2

Протизадирні властивості зразків комплексного надлужного сульфонатного мастила, визначені на різних машинах тертя*

Мастило	P_k^{*1} , Н	F_{ins}^{*2} , Н	OK ^{*3} , кГ	$N_{кр}^{*4}$, хв-1	P_z^{*1} , Н	F_{wlp}^{*2} , Н	$P_{зв}^{*5}$, Н/мм ²	
							10 Гц	70 Гц
Зразок 1	1960	1570	25	>4000	>10000	6080	876	58
Зразок 2	2450	1960	32	>4000	4900	3920	836	>1500
Зразок 3	2070	1570	25	2700	5510	3090	82	35
Зразок 4	1960	1570	27	>4000	>10000	7850	80	53

*) У першій половині таблиці згруповані критерії, що характеризують межу між діапазонами нормального тертя і схоплення, а в другій – критерії, які визначають діапазон, за межами якого тертя не можливе.

*1) Машина тертя ЧМТ-1 (ГОСТ 9490 [3])

*2) Машина тертя Falex-6 (ASTM D 2596 [4])

*3) Машина тертя Falex-1 (ASTM D 2509 [5])

*4) Машина тертя Falex-6 (методика УкрНДІНП "МАСМА")

*5) Машина тертя Optimol SRV (DIN 51 834 [7])

Таблиця 3

Антифрикційні та протизношувальні властивості зразків комплексного надлужного сульфонатного мастила, визначені на різних машинах тертя

Мастило	D_s^{*1} , мм	H_s^{*2} , мм	D_{zn}^{*3} , мм	μ^{*3} , min/max
Зразок 1	0,40	1,05	0,86	0,058/0,095
Зразок 2	0,35	0,70	0,45	0,049/0,089
Зразок 3	0,40	0,90	1,34	0,061/0,126
Зразок 4	0,40	0,80	1,09	0,066/0,104

*1) Машина тертя ЧМТ-1 (ГОСТ 9490 [3]). Навантаження 196 Н.

*2) Машина тертя FaTex-1 (ASTM D 3704 [6]). Навантаження 392 Н.

*3) Машина тертя FaTex-6 (методика УкрНДІП "МАСМА"). Навантаження 490 Н.

Аналіз табличних даних свідчить, що загалом незалежно від кінематичних схем тертя збільшення частоти обертів або коливань елементів пар тертя дає змогу охарактеризувати більш високоенергетичні властивості мастильного матеріалу. Зокрема, на високих частотах дуже ефективно проявляється синергетизм між надлужним сульфонатом і тетраборатом кальцію (зразок 2), який присутній також у разі пар тертя з кольорових металів (табл. 4).

Таблиця 4

Вплив матеріалу пари тертя в умовах коливально-поступального руху* на антифрикційні та протизношувальні властивості зразків комплексного надлужного сульфонатного мастила

Мастило	Частота коливань, Гц	Пара тертя "куля-площина"	μ	D_s , мм
Зразок 1	70	Сталь-сталь	0,480	1,69
		Сталь-латунь	0,300	1,09
		Сталь-дюралюміній	0,300	1,29
Зразок 2	70	Сталь-сталь	0,035	0,27
		Сталь-латунь	0,040	0,33
		Сталь-дюралюміній	0,040	0,34
Зразок 3	70	Сталь-Сталь	0,480	1,61
		Сталь-латунь	0,150	0,79
		Сталь-дюралюміній	0,200	1,11
Зразок 4	70	Сталь-сталь	0,480	1,49
		Сталь-латунь	0,175	0,91
		Сталь-дюралюміній	0,230	0,58
	10	Сталь-сталь	0,220	1,18
		Сталь-латунь	0,260	1,57
		Сталь-дюралюміній	0,140	1,11

*) Машина тертя Optimol SRV. Навантаження 20 Н, амплітуда коливань 1 мм, кількість циклів коливально-поступального руху 10000.

Досить несподіваним виявився антагоністичний вплив добавки до надлужного мастила гідроксистеарату кальцію (зразок 3). Насамперед це стосується високих частот і високоенергетичних параметрів ($N_{кр}$ – табл. 2; D_{zn} , μ_{max} – табл. 3), а також протизадирних властивостей під час коливально-поступального руху (табл. 2). Параметр P_{zv} різко зменшується внаслідок введення гідроксистеарату, навіть, при відносно низьких частотах коливань (10 Гц) і для випадку мастила з тетраборатом кальцію (зразок 4). Водночас у разі пар тертя з кольорових металів гідроксистеарат кальцію суттєво покращує антифрикційні та протизношувальні властивості (табл. 4), навіть, за високоенергетичних умов тертя (70 Гц). Не погіршує він більшості трибологічних характеристик і за відносно низькоенергетичних умов тертя (P_k , F_{ins} , ОК – табл. 2; D_3 , N_3 – табл. 3). Потрібно зважити також на покращання під впливом гідроксистеарату структурних характеристик мастила (зразок 4).

Методом оже-спектроскопії встановили, що в діапазоні температур 90-160 °С на поверхні тертя під впливом надлужного сульфонату (зразок 1) відбувається формування поверхневої плівки оксидів кальцію. Збільшення температури призводить до зміни механізму поверхневої активності мастила, внаслідок чого поверхня тертя при температурах вище 200 °С різко збагачується сіркою. Виявлено, що цим процесам сприяє тетраборат кальцію. Гідроксистеарат кальцію на відміну від тетраборату підсилює науглецювання поверхонь тертя. При цьому відчувається конкуренція з молекулами сульфонату. Поверхня сталі стає неоднорідно зношеною. Ефективність гідроксистеарату кальцію у випадках кольорових металів (табл. 4) пов'язана зі зменшенням ймовірності науглецювання їх поверхонь тертя.

Сучасна теорія пояснює ефективність надлужних присадок та їхній вплив на властивості, наприклад, моторних олів тим, що молекули карбонату кальцію всотуються у склад поверхневих шарів на поверхнях тертя за допомогою молекул поверхнево-активних речовин більшої активності [9]. У нашому випадку такою речовиною є сульфонат кальцію. Ядро міцели загусника сульфонатного мастила – це частинка карбонату кальцію наноскопічного розміру. Наноскопічні частинки через значне значення відношення площі поверхні до об'єму мають колосальну поверхневу активність, яка ще більше підсилюється за рахунок збільшення дефектності поверхні частинок карбонату за наявності в структурі їх поверхневих шарів домішки борату кальцію. Це пояснює як синергетизм дії під час тертя надлужного сульфонату і борату кальцію, так і погіршення при цьому структурних властивостей мастила (зразок 2).

З іншого боку, гідроксистеарат кальцію, як більш ефективна порівняно з сульфонатом поверхнево-активна речовина, перешкоджає адсорбції міцел надлужного сульфонату і попаданню карбонату і борату кальцію в зону тертя, що особливо яскраво ілюструє поведінка критерію P_{zv} (табл. 2).

ВИСНОВКИ

1. Наведені результати досліджень свідчать, що за трибологічними властивостями комплексні мастила на базі надлужного сульфонату кальцію знаходяться в одному ряді, а за деякими показниками випереджають такі багатоцільові мастила, як комплексні літєві, алюмінієві та полісечовинні. Це

доводить актуальність подальшого розвитку технологій виготовлення та більш поглибленого дослідження властивостей надлужних тиксотропних мастильних матеріалів.

2. Дослідження трибологічних властивостей надлужних сульфонатних мастил за загальновибраною методикою ГОСТ 9490 є явно недостатнім і потребує більш комплексних випробувань у ширшому діапазоні частот обертів і температур.

3. Борати кальцію діють синергетично з молекулами надлужного сульфонату кальцію і суттєво покращують трибологічні властивості мастила для пар тертя як з чорних, так і кольорових металів.

4. Гідроксистеарат кальцію залежно від навантажувально-швидкісних умов тертя впливає слабо або, навіть, погіршує змащувальні властивості надлужного сульфонатного мастила для сталевих пар тертя, проте, покращує їх для випадків тертя кольорових металів. Враховуючи його позитивний вплив на структурні параметри мастила, його рекомендують до використання з підбором оптимальної концентрації під час створення надлужних сульфонатних мастил багатоцільового призначення.

1. Ищук Ю.Л. *Состав, структура и свойства пластичных смазок*. К., 1996.
2. R.J. Muir. *High Performance Calcium Sulfonate Complex Lubricating Grease*. 3. ГОСТ 9490-74. *Метод определения смазывающих свойств смазочных материалов на четырехшариковой машине трения*. 4. ASTM D 2596-82. *Standard Method for Measurement of Extreme Pressure Properties of Lubricating Grease (Four-Ball Method)*. 5. ASTM D 2509-77. *Standard Method for Measurement of Extreme Pressure Properties of Lubricating Grease (Timken Method)*. 6. ASTM D 3704-96. *Standard Test Method for Wear Preventive Properties of Lubricating Greases Using The (Falex) Block on Ring Test Machine in Oscillating Motion*. 7. DIN 51 834. *Standard Test Method of Measuring Friction and Wear Properties of Lubricating Grease Using a High-Frequency, Liner-Oscillation (SRV) Test Machine*. 8. Мищук О. Поверхнева активність мастильних матеріалів різного функціонального призначення при термі. /Тези І наук.-техн. конф. "Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості", м. Львів, 2-7 червня 1998 р. Львів: ВКП фірма "ВМС", 1998. С. 55. 9. O'Connor S.P., Crawford J., Moore A. /Abstr. of papers 8th Int. Colloquium, Esslingen, 1992. P. 7.7.1.

УДК 665.7.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА СОСТАВ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ НЕФТИ

© К.С. Днепровский¹, А.К. Головкин¹, О.И. Ломовский², 2000

¹Институт химии нефти СО РАН, 634021, Россия, г. Томск, пр. Академический, 3;

²Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, Россия, 630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18

Проведені дослідження перетворення бензинової фракції нафти в процесі механохімічного впливу в присутності