

С. М. ГАЙДАР, А. М. ПИКИНА, А. С. БАРЧУКОВА,
С. М. ВЕТРОВА, О. М. ЛАПСАРЬ

АВТОМОБИЛЬНЫЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ



ISBN 978-5-6053089-2-8



9 785605 308928 >



АВТОМОБИЛЬНЫЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ



**С. М. ГАЙДАР, А. М. ПИКИНА, А. С. БАРЧУКОВА,
С. М. ВЕТРОВА, О. М. ЛАПСАРЬ**

АВТОМОБИЛЬНЫЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Учебник

Москва
Мегаполис
2026

УДК 621.039.542+662.75

ББК 39.33-082-325.2

А 22

Рецензенты:

доктор технических наук, профессор,
заведующий отделом ФГБНУ Росинформагротех **И. Г. Голубев**

кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории
технического обслуживания, ремонта и рециклинга
сельскохозяйственной техники ФГБНУ ФНАЦ ВИМ **Ю. В. Катаев**

**Гайдар С. М., Пикина А. М., Барчукова А. С.,
Ветрова С. М., Лапсарь О. М.**

А 22 Автомобильные и эксплуатационные материалы: учебник / С. М. Гайдар,
А. М. Пикина, А. С. Барчукова, С. М. Ветрова, О. М. Лапсарь / ФГБОУ
ВО РГАУ–МСХА имени К. А. Тимирязева. – М. : ООО «Мегаполис»,
2026. – 162 с.

ISBN 978-5-6053089-2-8

Учебник подготовлен для студентов вузов инженерно-технических специальностей. Представлены основные пути и способы получения эксплуатационных материалов. При рассмотрении тем курса «Эксплуатационные материалы» использованы современные подходы. В конце каждой темы предложены контрольные вопросы для самопроверки.

Учебник предназначен для студентов бакалавриата, магистратуры и специалитета вузов.

УДК 621.039.542+662.75

ББК 39.33-082-325.2

ISBN 978-5-6053089-2-8

© Коллектив авторов, 2026

© ООО «Мегаполис», 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	5
Глава 1	
Виды топлив и их свойства	8
1.1. Классификация эксплуатационных материалов	8
1.2. Виды и свойства жидких топлив.....	10
1.2.1. Бензины	12
1.2.1.1. Бензины прямой перегонки нефти	12
1.2.1.2. Бензины гидрокрекинга.....	18
1.2.1.3. Углеводородные высокооктановые компоненты бензина.....	20
1.2.1.4. Кислородсодержащие компоненты (оксигенаты)	24
1.2.2. Дизельное топливо.	28
Глава 2	
Поверхностно-активные вещества	31
2.1. Органические поверхностно-активные вещества.....	32
2.2. Анионные ПАВ	34
2.3. Катионные ПАВ.....	35
2.4. Амфотерные ПАВ.....	35
2.5. Неионные ПАВ	35
2.6. Физико-химические свойства ПАВ.....	36
Глава 3	
Смазки.....	43
3.1. Технология применения консистентных смазок с нанодобавками для высоконагруженных трибосопряжений	43
3.2. Технология применения консистентных смазок с наномодифицированными наполнителями	46
3.3. Технология получения наномодифицированных наполнителей для смазочных композиций.....	46
3.4. Консистентные смазки с наномодифицированным графитом	52
3.5. Консистентные смазки с наномодифицированным дисульфидом молибдена	54
3.6. Рекомендации по применению наномодифицированных твердых смазочных покрытий.....	56
Глава 4	
Специальные жидкости	59
4.1. Смазочно-охлаждающие жидкости.....	59
4.1.1. Рекомендации по уходу за СОЖ.....	60
4.1.2. Виды СОЖ	60
4.1.3. Приготовление водосмешиваемых СОЖ.....	61
4.1.4. Правила приготовления эмульсии	62
4.1.5. Наиболее значимые проблемы в эксплуатации СОЖ.....	63

4.1.6. Краткое описание проблем и путей их решения.....	69
4.2. Тормозные жидкости	74
4.2.1. Ассортимент и эксплуатационные свойства тормозных жидкостей	77
4.3. Амортизаторные жидкости	82
4.4. Пусковые жидкости.....	84
Глава 5	
Специальные защитные материалы	87
5.1. Маслорастворимые ингибиторы коррозии	89
5.2. Водорастворимые ингибиторы	94
5.3. Летучие ингибиторы коррозии.....	98
Глава 6	
Лакокрасочные материалы	109
6.1. Виды и маркировка лакокрасочных материалов	113
6.2. Формирование и разрушение лакокрасочного покрытия.....	122
6.3. Покрытия на основе лакокрасочных материалов	130
6.4. Основные аспекты исследования лакокрасочных материалов и покрытий техники	133
6.5. Классификация основных показателей качества и методов испытания лакокрасочных материалов и покрытий.....	139
6.6. Показатели качества лакокрасочных материалов и покрытий техники.....	144
6.7. Водно-восковые составы	148
Глоссарий	157
Библиографический список.....	160

ВВЕДЕНИЕ

Проблема дефицита новых отечественных эксплуатационных материалов с высокими эксплуатационными свойствами встала особенно остро в связи с введением санкций против Российской Федерации. Многие высокотехнологичные материалы перестали поступать в РФ из стран ЕС, в связи с чем встал под угрозу выпуск многих видов продукции.

Современные машины и оборудование применяются в большинстве областей человеческой деятельности.

При эксплуатации машин и оборудования следует использовать специальные эксплуатационные материалы. В отличие от конструкционных материалов, срок службы эксплуатационных значительно меньше ресурса машины или оборудования. Следовательно, в процессе эксплуатации необходимо осуществлять работы по замене или пополнению количества эксплуатационных материалов. Кроме того, для эффективного выполнения технологических процессов, связанных с техническим обслуживанием, ремонтом и диагностическими воздействиями, рекомендуется применять специализированные эксплуатационные материалы.

Основным источником энергии для транспортных машин на сегодняшний день и в ближайшей перспективе остаются нефтяные топлива, а также производные топлива из углеводородного сырья, в числе которых метан, пропан, водород, бензин, керосин, дизельное топливо и др. Все виды топлива также относятся к эксплуатационным материалам.

Для смазки узлов машин и оборудования необходимо применять жидкие и пластичные смазочные материалы. Неправильный выбор типа и характеристик моторного масла приводит к снижению долговечности двигателя транспортной машины, а также увеличивает вероятность отказа. Использование смазочных материалов с более высоким уровнем качества в данных условиях эксплуатации, с учетом требований нормативно-техни-

ческой документации, влечет за собой повышение материальных затрат. Отдельно существует комплекс эксплуатационных материалов, предназначенных для осуществления регламентных и ремонтных работ в условиях сервисных предприятий.

Изучением физико-химических свойств топлив и смазок занимаются специфические научные направления, такие как химмотология (определение свойств и рациональное использование топливных и смазочных материалов) и трибология (исследование процессов трения и износа с учетом применения смазочных материалов). Эффективное применение эксплуатационных материалов определяет долговечность и безотказность работы машин и оборудования.

Известно, что 70...80 % деталей машин выходят из строя вследствие совместного воздействия атмосферной коррозии и механических нагрузок. Из них 20...25 % приходится на долю поломок по причине потери прочности из-за атмосферной коррозии.

Защита машин и оборудования от коррозии путем консервации при всех видах хранения (межсменного, кратковременного, длительного) является необходимым условием сохранения их ресурса и работоспособности.

Неудовлетворительное состояние противокоррозионной защиты техники объясняется многими причинами. Это и слабая материально-техническая база, и отсутствие универсальных средств для механизации технологических процессов консервации, и отсутствие эффективных полифункциональных защитных материалов.

Дефицит отечественных защитных материалов остается важной проблемой на сегодняшний день. Это связано, в первую очередь, с отсутствием научно обоснованной концепции их создания, а также с отсутствием сырьевой базы из-за ликвидации химических предприятий.

Научные исследования и анализ публикаций показывают, что одним из основных направлений создания полифункциональных защитных материалов является использование нанотехнологий.

Данное обстоятельство привело к тому, что посредством молекулярного конструирования созданы новые наноматериалы,

представляющие собой органические соединения, способные изменять свойства поверхности на границе раздела фаз. Использование их в качестве ингибиторов коррозии и целевых добавок в моторные топлива, масла и консистентные смазки позволяет придать твердым поверхностям антикоррозионные, гидрофобные, противоизносные, противозадирные и другие свойства.

ГЛАВА 1

ВИДЫ ТОПЛИВ И ИХ СВОЙСТВА

1.1. Классификация эксплуатационных материалов

Под материалом понимают вещество или смесь веществ, из которых изготавливается продукция, либо продукцию или изделие, которое прошло предварительную обработку на промышленных предприятиях. Принципиальным отличием материалов от деталей является отсутствие у материалов конкретных форм и размеров. Таким образом, *материал* – это вещество (или смесь веществ), не имеющее определенной формы при использовании в составе транспортной машины или при проведении процессов сервисного обслуживания, диагностики и ремонтных воздействий.

Материалы подразделяются на конструкционные и эксплуатационные. Конструкционные материалы используются для создания деталей определенных форм и размеров. Эксплуатационные материалы, напротив, при производстве могут иметь определенную форму и размеры (например, твердые смазки, уплотнительные и изоляционные материалы), но при использовании по назначению форма и размеры таких материалов могут быть изменены.

Эксплуатационные материалы – это материалы, обеспечивающие стабильную работу механизмов, различных конструкций и машин, но при этом не составляющие основу их конструкции, а расходующиеся в процессе их эксплуатации.

Классификация эксплуатационных материалов (рисунок 1) позволяет понять общие свойства и методику применения групп эксплуатационных материалов в зависимости от места применения или иного классификационного признака. Опираясь общими для группы свойствами, можно осуществлять правильный и обоснованный выбор необходимого эксплуатационного материала для определенных условий технической эксплуатации транспортных машин.

Среди эксплуатационных материалов выделяют топлива, смазочные материалы, технические жидкости, фильтры, обтирочные материалы, адсорбенты, охлаждающие жидкости, тормозные жидкости, газы и электролиты. Каждая из этих групп играет свою важную роль в поддержании работоспособности транспортных средств и оборудования.



Рисунок 1 – Классификация эксплуатационных материалов

Топлива обеспечивают энергию для работы двигателей внутреннего сгорания.

Смазочные материалы снижают трение между движущимися частями, уменьшая износ и повышая эффективность работы механизмов (ГОСТ 17479.1–2015).

Технические жидкости, такие как гидравлические масла, используются для передачи энергии в гидравлических системах.

Фильтры очищают рабочие среды от загрязнений, предотвращая повреждение оборудования.

Обтирочные материалы применяются для удаления загрязнений с поверхностей, а адсорбенты – для удаления нежелательных веществ из жидкостей и газов.

Охлаждающие жидкости отводят тепло от двигателей и других элементов, предотвращая перегрев.

Тормозные жидкости обеспечивают передачу усилия от педали тормоза к тормозным механизмам.

Газы, такие как сжатый воздух и азот, используются в пневматических системах и для накачивания шин.

Электролиты обеспечивают перенос ионов в аккумуляторах, обеспечивая электропитание транспортных средств.

Выбор и применение эксплуатационных материалов должны осуществляться в соответствии с рекомендациями производителей оборудования и условиями эксплуатации.

1.2. Виды и свойства жидких топлив

Топливо в широком смысле слова – это вещество, способное выделять энергию в ходе определенных процессов, которую можно использовать для технических целей. Химическое топливо выделяет энергию в ходе экзотермических химических реакций при горении, ядерное топливо – в ходе ядерных реакций. Некоторые топлива (например, гомогенный порошок или твердое ракетное топливо) способны к самостоятельному горению в отсутствие окислителя. Однако большинство топлив, используемых в быту и в промышленности, требует для сжигания наличия кислорода, и такие топлива также могут называться *горючими*.

Жидкое топливо – это смесь различных углеводородов, которые, как известно, состоят из атомов углерода и водорода. В отличие от газов, жидкие топлива состоят из углеводородов, молекулы которых соединены в очень длинные цепочки. Соединенные таким образом углеводороды определяют их нахождение в жидком состоянии.

При сжигании если смешать жидкое топливо сразу с воздухом или кислородом, то оно не будет гореть или будет, но этот процесс будет крайне нестабилен. Для более полного перемешивания воздуха с жидким топливом и его лучшего горения необходимо последнее, до смешивания с воздухом, сначала распылить в виде мельчайших частичек, которые будут иметь достаточную для реакции площадь по-

верхности. В камере сгорания происходит нагрев частичек распыленного жидкого топлива с выделением углеводородных паров, которые вызывают самовоспламенение топлива.

Показатели качества и эксплуатационные свойства горюче-смазочных материалов (ГСМ)

Степень пригодности и эффективность применения определяют уровень качества ГСМ. Повышение уровня качества связано с дополнительными затратами, не всегда экономически оправданными. Поэтому каждый продукт (например, топлива и масла для определенного вида двигателей) имеет оптимальный уровень качества, который обеспечивает наибольшую степень пригодности при минимальных затратах на их производство и применение. Оптимальный уровень качества устанавливается исходя из требований потребителя, технических возможностей и затрат на производство.

Показателями качества и эксплуатационными свойствами являются:

1. Плотность – отношение массы вещества к его объему.
2. Вязкость – свойство жидкостей и газов оказывать сопротивление перемещению одной части относительно другой.
3. Температура застывания – температура, при которой вещество теряет подвижность.
4. Температура плавления – температура, при которой вещество переходит из твердого состояния в жидкое.
5. Температура вспышки – температура, при которой смесь паров топлива или масла с воздухом вспыхивает от контакта с огнем. (Температура вспышки масла – 135...330 °С, ДТ – около 100 °С).
6. Температура воспламенения – температура, при которой происходит не только вспышка, но и продолжается горение вещества.
7. Температура самовоспламенения – температура, при которой вещество загорается от контакта с воздухом без источника огня. Самовоспламенение может иметь место при нарушении герметичности. (Температура самовоспламенения бензинов – около 400 °С).
8. Химическая стабильность – это способность сохранять химический состав и цвет при хранении, транспортировке и применении. Цвет топлива и масел зависит от наличия в них непредельных углеводородов, которые способны окисляться (даже без контакта с кислородом) до образования смолистых соединений. Именно они придают цвет топливу. Чем их больше, тем темнее топливо. Смолистые соединения

ухудшают качество топлива, так как оседают на деталях системы подачи топлива, а, попадая в камеру сгорания, вместе с несгоревшим топливом образуют нагар. Качественное топливо имеет светлый оттенок.

9. Физическая стабильность – это способность вещества не испаряться при хранении, транспортировке, применении и не кристаллизоваться (не замерзать) при низких температурах.

10. Коррозионная активность – это способность вызывать коррозию трубопроводов, топливных баков, деталей карбюраторов и двигателей.

1.2.1. Бензины

Компонентный состав

Бензины получают смешением бензиновых фракций различных технологических процессов переработки нефти: прямой перегонки, термического крекинга, каталитического крекинга, каталитического реформинга, гидрокрекинга, изомеризации, алкилирования, ароматизации и индивидуальных высокооктановых углеводородных компонентов и присадок, улучшающих отдельные эксплуатационные свойства.

1.2.1.1. Бензины прямой перегонки нефти

Прямогонные фракции нефти Урало-Волжского бассейна, Татарстана, многих месторождений Западной Сибири в основном состоят из нормальных парафиновых углеводородов с низким октановым числом. В товарные бензины вовлекают низкокипящие прямогонные фракции этих нефтей, выкипающие в пределах 30...62 °С с октановым числом 60...75 ед.

Прямогонные бензины из нефтей нефтяного основания обладают высокой приемистостью к антидетонаторам и в необходимых случаях служат базовыми компонентами автомобильных бензинов.

Групповой углеводородный состав и детонационная стойкость прямогонных бензинов, масс. %:

- нафтяных – 55...60;
- парафиновых – 36...41;
- ароматических – до 4;
- октановое число (ММ) без антидетонатора – 70...74 ед.

Прямогонные компоненты из газовых конденсатов имеют: ОЧ (ММ) – 55...65 ед. и температуру конца кипения – 135...195 °С. При добавлении к ним антидетонатора получают бензины с октановым числом до 76 ед.

Бензины прямой перегонки нефти содержат алкановые углеводороды слабо разветвленного строения с низкой детонационной стойкостью (таблица 1).

Таблица 1 – Антидетонационные свойства бензинов прямой перегонки различных нефтей

Бензин или фракции	ОЧ (ИМ)	ОЧ (ММ)	ΔОЧ (ИМ – ММ)
Бензин, К.К. 200 °С (Туймазинская нефть, Республика Башкортостан)	43,0	41,0	+2,0
Бензин, К.К. 200 °С (Краснокамская нефть)	50,0	48,6	+1,4
Бензин, К.К. 200 °С (Каталанглийская нефть, о. Сахалин)	70,5	68,5	+2,0
Бензин, К.К. 200 °С (Мухановская нефть, Пермская область)	33,0	32,8	+0,2
Бензин, К.К. 200 °С (Урицкая нефть, Саратовская область)	63,8	62,0	+1,8
Бензин, К.К. 200 °С (Ромашкинская нефть, Республика Татарстан)	41,6	41,0	+0,6
Фракция (Н.К. 180 °С) (Ромашкинская нефть, Республика Татарстан)	46,0	46,0	0,0
Фракция (Н.К. 120 °С) (Ромашкинская нефть, Республика Татарстан)	57,5	58,0	–0,5
Фракция (Н.К. 85 °С) (Ромашкинская нефть, Республика Татарстан)	67,0	68,0	–1,0
Фракция (Н.К. 62 °С) (Ромашкинская нефть, Республика Татарстан)	76,0	75,0	+1,0
Фракция (Н.К. 62 °С) (смесь нефтей, Пермская область)		73,2	+1,8

Бензины термических процессов углубленной переработки нефти получают расщеплением высокомолекулярных углеводородов

при повышенной температуре с образованием углеводородов с меньшей молекулярной массой (таблица 2).

Термический крекинг в настоящее время осуществляют по системе, разработанной фирмой «HydrocarbonResearch», получившей название динакрекинг. Процесс проводят в специальном вертикальном реакторе, имеющем верхнюю зону гидрокрекинга, среднюю зону и нижнюю зону газификации.

В верхней зоне сырье в среде инертного теплоносителя в присутствии водородсодержащего газа превращается в более легкие продукты, которые после отпаривания и газификации выводят из реактора. Бензины динакрекинга отличаются повышенной химической стабильностью по сравнению с бензинами других термических процессов.

Таблица 2 – Основные термические процессы переработки углеводородного сырья

Процесс	Сырье	Получаемые продукты	Средний выход бензина, масс. %
Термический крекинг	Мазут	Газ, бензин, остаток	13
	Газойль коксования	Газ, бензин, сырье для производства технического углерода	25
Висбрекинг	Вакуумный газойль	Газ, бензин, крекинг остаток	35
	Мазут, гудрон	То же и средний дистиллят	7...11
Термоконтактный крекинг	Гудрон	Газ, бензин, средний дистиллят, остаток	17
	Мазут	Газ, бензин, средний дистиллят, кокс	15...22
Замедленное коксование	Гудрон	То же	15...23
	Газойль каталитического крекинга	Газ, бензин, газойль, игольчатый кокс	12

Висбрекинг – жидкофазный процесс термического крекинга в относительно мягких температурных условиях 400...480 °С. Степень превращения сырья зависит от температуры и времени контакта. Бензины висбрекинга обладают невысоким октановым числом (65...66 по ММ) и низкой химической стабильностью, обусловленной высоким содержанием непредельных углеводородов.

Термоконтактный крекинг (ТКК) сочетает коксование в кипящем слое и газификацию образующегося кокса. Бензиновая фракция продуктов ТКК содержит значительное количество серы и непредельных соединений. Для использования в качестве компонента товарных бензинов ее необходимо подвергнуть гидроочистке или полному гидрированию и каталитическому риформингу.

Замедленное коксование осуществляют в реакторе в псевдоожиженном слое порошкообразного кокса при температуре 480...510 °С и давлении 0,14...0,40 МПа. При обычном коксовании образуется бензин с октановым числом 58...62, а при непрерывном коксовании в псевдоожиженном слое октановое число бензина повышается до 70 (ММ). Групповой углеводородный состав бензина замедленного коксования:

- парафинонафthenовые 37...45 масс. % ;
- олефиновые 49...51 масс. %;
- ароматические 5...13 масс. %.

Бензины термических процессов содержат большое количество непредельных углеводородов, поэтому они имеют более высокие октановые числа, чем бензины прямой перегонки (таблица 3). Вследствие невысоких других эксплуатационных свойств бензины термических процессов имеют ограниченное применение.

Таблица 3 – Антидетонационные свойства бензинов термических процессов

Бензин	ОЧ (ИМ)	ОЧ (ММ)	ΔОЧ (ИМ – ММ)
Бензин термического крекинга мазута:			
• из пермских нефтей	71,2	64,2	7,0
• из саратовских нефтей	73,4	66,4	7,0
Бензин термоконтактного крекинга гудрона арланской нефти	83,8	71,0	12,8
Бензин замедленного коксования гудрона	68,2	62,4	5,8
Бензин пиролиза этиленового режима после облагораживания	99,0	86,0	13,0
Бензин пиролиза бутиленового режима после облагораживания	74,3	68,8	5,5
Бензин термического риформинга (фракции 100...260 °С на комбинированной установке)	76,0	71,0	5,0

Бензины каталитических процессов являются основными компонентами товарных бензинов.

Каталитический крекинг – процесс каталитического деструктивного превращения тяжелых дистиллятных нефтяных фракций в моторные топлива и сырье для нефтехимии и производства технического углерода и кокса. При использовании современных цеолитсодержащих катализаторов каталитический крекинг обеспечивает выход до 50 масс. % бензина и 20 % легкого газойля, который применяют как компонент дизельного топлива (% по сырью).

Реакции каталитического крекинга:

- расщепление высокомолекулярных углеводородов;
- изомеризация парафиновых углеводородов;
- дегидрирование циклоалканов в арены.

На выход и состав продуктов большое влияние оказывает подготовка сырья. Предварительная гидроочистка сырья снижает содержание сернистых и азотистых соединений, превращает полициклические ароматические углеводороды в алкилароматические с меньшим числом колец, повышает выход бензина, снижает коксообразование, увеличивает срок работы катализатора. Для эффективной переработки тяжелого сернистого сырья установки каталитического крекинга комбинируют с установками гидроочистки. В состав современной комбинированной установки Г-43-107 мощностью по сырью 2 млн т в год входят: гидроочистка вакуумного дистиллята, каталитический крекинг, ректификация и газофракционирование продуктов крекинга.

Бензины каталитического крекинга, получаемые на установке с псевдоожиженным катализатором, содержат значительное количество непредельных углеводородов, поэтому характеризуются повышенной склонностью к окислению и нуждаются в химической стабилизации с помощью противоокислительных присадок. Бензины каталитического крекинга имеют более высокую детонационную стойкость по сравнению с бензинами термических процессов. Детонационная стойкость повышается за счет содержания ареновых и алкановых углеводородов изостроения.

Бензины каталитического риформинга являются основными базовыми компонентами товарных бензинов.

Каталитический риформинг – процесс, предназначенный для повышения детонационной стойкости бензинов и получения бензола, толуола и ксилолов.

В основе каталитического риформинга лежат следующие реакции:

- ароматизация исходного сырья путем дегидроциклизации алканов, дегидроизомеризации алкилциклопентанов, дегидрирования циклогексанов;
- изомеризация ажанов;
- гидрокрекинг тяжелых углеводородов.

Как и при каталитическом крекинге, указанные реакции повышают октановые числа бензинов.

Каталитический риформинг осуществляют при повышенной температуре (около 500 °С) под давлением водорода (1,5...4 МПа) на бифункциональном катализаторе, сочетающем кислотную и гидрирующе-дегидрирующую функции. Кислотную функцию обычно выполняет оксид алюминия, гидрирующе-дегидрирующую – металлы VIII группы, главным образом, платина.

В качестве сырья каталитического риформинга используют прямые бензиновые фракции, в которых содержатся углеводороды с шестью углеродными атомами, способные превращаться в ароматические кольца. Обычно сырьем каталитического риформинга является фракция, выкипающая в пределах 85...180 °С. При более высокой температуре конца кипения увеличивается коксообразование и снижается выход бензина. Значительное влияние на процесс риформинга оказывает углеводородный состав сырья: при увеличении содержания нафтеновых углеводородов увеличивается выход бензина и снижается газообразование.

В реакторах каталитического риформинга используются в основном биметаллический (Pt, Al) катализатор АП-64, представляющий собой оксид алюминия с нанесенной платиной (0,6...0,65 %). Для повышения изомеризационной активности оксида алюминия используется хлор (дихлорэтан). Применяются также полиметаллические катализаторы, содержащие рений, кадмий, иридий, германий и др., использование которых позволяет снизить давление с 3,0...4,0 до 1,4...2,0 МПа и повысить селективность процесса.

Выход базового бензина каталитического риформинга (катализата) составляет 78...82 % от сырья. Катализат имеет октановое число по моторному методу 80...85 ед. и содержит: 50...65 % ароматических, 35...40 % парафиновых, 5 % нафтеновых углеводородов.

1.2.1.2. Бензины гидрокрекинга

Гидрокрекинг – каталитический процесс, предназначенный для получения светлых нефтепродуктов (бензина, керосина, дизельного топлива), а также сжиженных газов C_3 - C_4 при переработке тяжелого нефтяного сырья под давлением водорода. Гидрокрекинг позволяет получить широкий ассортимент нефтепродуктов практически из любого нефтяного сырья путем подбора соответствующих катализаторов и условий и является одним из наиболее эффективных и гибких процессов нефтепереработки.

В отличие от каталитического крекинга, при гидрокрекинге, осуществляемом при высоком давлении, образуются только продукты распада, а реакции уплотнения подавляются воздействием водорода.

Гидрокрекинг можно вести на максимальный выход бензина, реактивного топлива или дизельного топлива.

При бензиновом варианте давление процесса составляет 15...20 МПа, расход водорода – более 4 % на сырье. Процесс ведут в несколько стадий. Исходное сырье крекируют в реакторе I ступени, затем гидрогенизат отделяют от сероводорода, аммиака и углеводородных газов и направляют на крекирование в реактор II ступени, после которого гидрогенизат отделяют от газообразных продуктов и разделяют на целевые продукты в ректификационной колонне.

Выход легкого бензина ($t_{н.к} - 85\text{ }^{\circ}\text{C}$) составляет 17,5 % и тяжелого бензина ($t_{\text{выкипания}} = 85...115\text{ }^{\circ}\text{C}$) – 33,3 масс. % при двухступенчатом крекинге сернистого вакуумного газойля.

Легкий бензин состоит в основном из изопарафиновых углеводородов с октановым числом – 85 ед. Тяжелый бензин из парафинистых тяжелых дистиллятов имеет невысокое октановое число – около 60 ед.

Бензин гидрокрекинга не содержит непредельных углеводородов и, в отличие от бензина каталитического крекинга, является химически стабильным, не требующим введения противоокислительных присадок. Октановое число бензинов гидрокрекинга повышают путем каталитического риформинга.

Сравнительная характеристика антидетонационных свойств бензинов каталитических процессов показана в таблице 4.

Характеристики свойств некоторых высокооктановых компонентов бензина приведены в таблице 5.

**Таблица 4 – Антидетонационные свойства бензинов
каталитических процессов**

Бензин	ОЧ (ИМ)	ОЧ (ММ)	ΔОЧ (ИМ – ММ)
Бензин каталитического крекинга тяжелого дистиллятного сырья:			
✓ из ромашкинской нефти	83,8	76,2	7,6
✓ из туймазинской нефти	87,0	77,8	9,2
Бензин каталитического крекинга легкого сырья из куйбышевских нефтей	82,6	74,9	7,7
Бензин каталитического риформинга: платформинг «жесткого» режима	96,6	86,0	10,6
Бензин каталитического риформинга без толуола:			
✓ платформинга обычного режима	76,0	70,4	5,6
✓ гидроформинга	78,6	71,6	6,9
Головная фракция бензина			
✓ гидроформинга	79,1	74,0	5,1
✓ гидрокрекинга	75,0	71,0	4,0

**Таблица 5 – Характеристики высокооктановых компонентов
автомобильных бензинов**

Показатель	Бензин каталитического риформинга жесткого	Бензин каталитического крекинга	Алкил- бензин	Ксилольная фракция
Октановое число по:				
✓ ИМ	91...99	91...93	91...94	100...108
✓ ММ	82...90	80...82	90...93	90...99
Фракционный состав:				
• температура начала перегонки, °С	35...50	30...45	30...45	100...110

Продолжение таблицы 5

• пределы перегонки, °С				
✓ 10 %	60...70	52...75	66...75	120...126
✓ 50 %	110...120	97...120	105...110	130...140
✓ 90 %	160...180	165...185	115...130	150...16
Конец кипения, °С	195...215	205...215	170...190	175...205
Массовая доля серы, %	0,01...0,02	0,03...0,08	0,005...0,02	–
Испытание на медной пластинке	Выдерживает			
Плотность при 200 °С, кг/м ³	770...780	725...750	690...700	835...850

1.2.1.3. Углеводородные высокооктановые компоненты бензина

Представляют собой различные фракции низкокипящих углеводородов, выделенных из продуктов прямой перегонки нефти или вторичных процессов (таблица 6).

Таблица 6 – Антидетонационные свойства углеводородных высокооктановых компонентов автомобильных бензинов

Компонент	ОЧ (ИМ)	ОЧ (ММ)	ΔОЧ
Узкие фракции углеводородов:			
✓ бутановая	94,0	89,0	5,0
✓ изобутановая	101,0	97,0	4,0
✓ изопентановая	93,0	90,0	3,0
✓ пентамиленовая	90,0	87,0	3,0
Газовый бензин (фракция 33...103 °С)	89,0	85,8	3,2
Диизобутилен (изооктилен)	100,0	88,0	12,0
Полимерный бензин	100,0	85,0	15,0
Алкилат	92,0	90,0	2,0
Алкилбензин (широкая фракция алкилата)	90,0...94,0	88,0...92,0	2,0...4,0
Толуол	115,0	103,0	12,0
Пиробензол	102,0	88,0	14,0
Алкилбензол	107,0	100,0	7,0
Изооктан технический	100,0	100,0	0,0
Продукты изомеризации фракции C ₅ -C ₆ (изомеризат)	81,0...87,0	79,0...85,0	2,0...4,0

Требования к качеству высокооктановых компонентов регламентируются ГОСТ или отраслевыми ТУ (таблицы 7, 8).

Некоторые свойства высокооктановых компонентов приведены в таблице 9.

**Таблица 7 – Требования к показателям качества
изопарафиновых компонентов бензина**

Показатель	Алкилбензин ТУ 38372		Изооктан технический ГОСТ 4095
	бутиленовый	пропилен- бутиленовый	
Октановое число ММ, не менее			
• без ТЭС	90/91,5*	89/90*	90
• с 3,2 г ТЭС на 1 кг	—	—	107
Сортность на богатой смеси с 2,7 г ТЭС на 1 кг, не менее	140	130	—
Фракционный состав, °С			
начало кипения, не ниже	40	40	40
• 10 %, не выше	75	75	80
• 50 %, не выше	108/105*	105	105
• 90 %, не выше	140/130*	140	140
• 97,5 %, не выше	170/130*	—	—
• конец кипения, не выше	180	180	—
• остаток и потери, %, не более	1,5	1,5	1,5
Давление насыщенных паров, кПа (мм рт. ст.), не более	25 (350)	25 (350)	25 (350)
Кислотность, мг КОН на 100 см ³ , не более	0,5 (0,35*)	0,5 (0,35*)	0,4
Йодное число, г йода на 100 г, не более	1,0 (0,35*)	1,0 (0,35*)	1,5
Концентрация фактических смолов, мг на 100 мм, не более	2	2	2
Массовая доля воды, %, не более	0,025	0,025	0,02
Содержание водорастворимых кислот и щелочей	Отсутствует		
Содержание механических примесей и воды	Отсутствует		
Испытание на медной пластинке	Выдерживает		

**Таблица 8 – Требования к показателям качества
ароматических компонентов бензина**

Показатель	Толуол нефтяной ГОСТ 14710		Пиробензол ОСТ 3801105
	Чистый (пирилизный чистый)	Технический (продукт каталитического риформинга)	
Внешний вид	Бесцветная прозрачная жидкость без взвешенных частиц и воды		Бесцветная светло- желтая жидкость
Октановое число без ТЭС: • ММ • ИМ			103* 115*
Фракционный состав, °С начало кипения, не ниже • 10 %, не выше • 50 %, не выше • 90 %, не выше • 97,5 %, не выше • 98 % выкипает в интервале • конец кипения, не выше • остаток, %, не более	109,9 109,4 — — — 1,0(1,5) 111,0 —	109,0 — — — — — 111,2 —	80 95 115 155 175 1
Степень очистки, окраска с серной кислотой в номерах образцовой шкалы, не более	0,3	0,5	4
Бромное число, г Br ₂ на 100 см ³	0,2(0,3)	0,6	—
Температура начала кристаллизации, °С, не выше	—	—	–18
Содержание: • сульфорируемые вещества, %, не менее • сера, %, не более	99,0 —	95,0 —	90 0,02
Водорастворимые кислоты и щелочи	Отсутствует		
Механические примеси	—	—	Отсутствует

*фактические данные, ГОСТ и ОСТ не нормируются.

Таблица 9 – Показатели качества материалов

Показатели качества	Изооктан технический	Изопентан технический	Алкилат (алкилбензин)	Алкилбензол	Изооктан технический (кумол)	Пиробензол
Октановое число						
ММ	90...98	88...91	88...95	94...96	98...99	84...92
Сортность с 4 мл ТЭС/кг	145...155	142...144	140...155	240...260	280...285	215...220
Пределы перегонки, °С	50...185	24...90	60...190	105...182	145...154	80...180
Давление насыщенных паров, мм рт. ст.	100...300	950...1000	115...210	Ниже 50	Ниже 20	Ниже 50
Температура начала кристаллизации, °С	Ниже –60	Ниже –100	Ниже –60	Ниже –60	Ниже –60	0...–20
Плотность при 200 °С, кг/м³	690...710	600...640	600...640	860...870	858	850...860

1.2.1.4. Кислородсодержащие компоненты (оксигенаты)

К ним относятся спирты, эфиры и их смеси. Оксигенаты имеют высокую детонационную стойкость и снижают токсичность отработавших газов автомобиля. Оксигенаты получают из газов, угля, сланцев, некоторых отходов органического происхождения.

Метилтретбутиловый эфир (МТБЭ) считается наиболее перспективным компонентом. При добавке 10 % МТБЭ октановое число бензинов повышается на 2,1...5,8 ед. по исследовательскому методу, при добавлении 20 % – на 4,6...12,6 ед. При этом минимальная температура холодного пуска двигателя снижается на 10...12 °С. Максимально допустимое содержание МТБЭ (ТУ 38.103704–90) или его смеси с третбутанолом «Фэтерол» (ТУ 301-03-130–93) составляет 15 %.

МТБЭ – бесцветная жидкость с резким запахом, имеет относительно низкую температуру кипения (55 °С) и повышенное давление насыщенных паров, что ограничивает его применение в летний период в связи с требованиями по испаряемости.

В высокооктановых бензинах АИ-95 и АИ-98 оксигенаты повышают полноту сгорания и равномерность распределения детонационной стойкости по фракциям, снижают теплоту сгорания и повышают агрессивность по отношению к резинам.

МТБЭ не оказывает отрицательного действия на организм человека. Добавление в бензин снижает содержание оксида углерода, углеводородов и полициклических ароматических соединений в отработавших газах. Незначительно увеличивает расход бензина вследствие более низкой, чем у углеводородов, теплоты сгорания (35 200 кДж/кг). Однако при эксплуатации автомобиля в городских условиях экономичность двигателя не ухудшается, а повышается на 3...5 % вследствие снижения неравномерности распределения детонационной стойкости бензина по фракциям.

Производство МТБЭ основано на взаимодействии изобутена с метанолом:



За рубежом МТБЭ получают из метанола, вырабатываемого из природного газа и изобутена, производимого на установках крекинга или пиролиза НПЗ. Бутановую фракцию углеводородов выделяют из

широкой фракции легких углеводородов, затем проводят реакцию изомеризации н-бутана в изобутан с дегидрированием его в изобутен. Мировая цена на МТБЭ примерно вдвое выше цены премиального автомобильного бензина.

Среди других эфиров в качестве компонентов к автомобильному бензину рассматриваются: этилтретбутиловый эфир (ЭТБЭ), третамилметиловый эфир (ТАМЭ), простые метиловые эфиры, полученные из химически активных олефинов С и присутствующие в бензине каталитического крекинга (таблица 10).

Таблица 10 – Характеристика простых эфиров C₅-C₈, пригодных в качестве компонентов бензинов

Показатель	МТБЭ	ЭТБЭ	ТАМЭ	Метиловые эфиры из олефинов C ₆ -C ₇
Плотность при 200 °С, кг/м ³	746	746	775	—
• ОЧ (ИМ)	120	120	110	—
• ОЧ (ММ)	100	104	94	—
• ОЧ дорожное (ДМ)	110	112	102	85...95
Температура кипения, °С	55	73	86	100
Содержание кислорода, масс. %	18,2	15,7	15,7	12,3...13,8
Давление насыщенных паров, Па	41,1...61,2	21,7...34,5	6,9...13,8	6,9

В качестве оксигенатов испытывались смесь 48 % метилового и 52 % третбутилового спирта под названием «ксинол» и побочная фракция при производстве изопропилового спирта – диизопропиловый эфир (ДИПЭ).

Наличие в бензине 2 % кислорода в виде «оксинола» или МТБЭ практически не изменяет мощность и экономичность двигателя. При содержании 2,7 % кислорода в виде технического ДИПЭ увеличивает массовый расход топлива из-за снижения теплоты сгорания. Содержание СО в отработавших газах снижается на 30...50 %. Значительно меньше оксигенаты влияют на выброс углеводородов и окислов азота.

В состав так называемого модифицированного бензина, перспективного с экологической точки зрения, обязательно вводится от 2,0 до 2,7 % кислородсодержащих соединений.

Метиловый спирт CH_3OH имеет высокую детонационную стойкость, удовлетворительную испаряемость, образует мало нагара и менее токсичные продукты сгорания по сравнению с бензином. Высокая теплота испарения метилового спирта позволяет снизить температуру горючей смеси в такте пуска, повысить коэффициент наполнения и мощность двигателя. Двигатели на метиловом спирте выбрасывают в 3–5 раз больше формальдегида по сравнению с бензиновым двигателем. Метиловый спирт сейчас дороже бензина, его рекомендуют использовать в качестве компонента к бензину, а не в чистом виде.

Испытания бензометанольных смесей продолжают. Они показали «нецелесообразность» их использования на автотранспорте из-за расслаивания смесей при хранении, повышенной коррозионной активности и ухудшения пусковых свойств в холодное время года.

Этиловый спирт ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) находит применение в качестве компонента к бензинам и самостоятельного топлива. Фирмой ФИАТ создан и успешно эксплуатируется специальный автомобиль на этиловом спирте в Бразилии. В США бензоэтанольные смеси называют газохоллом. Расход такого топлива в двигателе на 5 % выше по сравнению с бензином. Повышенная гигроскопичность спирта увеличивает коррозионное воздействие на двигатель. Этиловый спирт обладает повышенной летучестью и испаряется легче бензина. Рекомендуется смешение бензина со спиртом производить непосредственно на автозаправочных станциях. Массовое применение этилового спирта в качестве компонента модифицированных бензинов в настоящее время не рассматривается.

Средний компонентный состав основных марок автомобильных бензинов приведен в таблице 11.

**Таблица 11 – Средние компонентные составы
автомобильных бензинов, % об.**

Компонент	A-76 (AI-80)	A-76*	AI-91	AI-92	AI-92*	AI-95	AI-98
Бензин каталитического риформинга: ✓ мягкого режима ✓ жесткого режима	40...80 –	70...60 –	60...90 40...100	60...90 40...100	50...100 10...40	– 45...90	– 25...88
Ксилольная фракция	–	–	10...20	10...20	–	20...40	20...40
Бензин каталитического крекинга	20...80	10...60	10...85	10...85	10...85	10...50	10...20
Бензин прямой перегонки	20...60	40...100	10...20	10...20	10...80	–	–
Алкилбензин	–	–	5...20	5...20	–	10...35	15...50
Бутаны + изопентан	1...7	1...5	1...10	1...10	1...7	1...10	1...10
Газовый бензин	–	–	0,7	0,7	–	8...15	10...15
Бензин коксования	1...5	5...10	–	–	–	–	–
Гидростабилизированный бензин пирилиза	10...35	10...20	10...30	10...30	10...30	10...20	10...20
МТБЭ	8	–	5...12	5...12	–	10...15	10...15

* этилированный

1.2.2. Дизельное топливо

Дизельное топливо получают смешением керосино-газойлевых фракций различных технологических процессов переработки нефти и газовых конденсатов, предварительно очищенных от нежелательных примесей.

Требуемый уровень качества товарных марок дизельного топлива достигается путем подбора соответствующих фракций и введения присадок, улучшающих отдельные эксплуатационные свойства топлива.

Основными технологическими процессами получения дизельных топлив заданного качества являются прямая перегонка нефти, каталитический крекинг прямогонного вакуумного дистиллята, гидроочистка и депарафинизация.

Газойлевый дистиллят прямой перегонки нефти (фракция 230...380 °С в смеси с частью керосинового дистиллята) является основной (до 90 %) товарного дизельного топлива.

Легкий газойль каталитического крекинга – ЛГКК (фракция 195...350 °С) является вторым основным компонентом дизельного топлива.

Газойлевый дистиллят прямой перегонки нефти, керосино-газойлевые фракции и их смеси с ЛГКК подвергают гидроочистке для удаления нежелательных примесей.

Гидроочистка – процесс удаления гетероатомных (прежде всего, сернистых), непредельных соединений и частично полицилических аренов в среде водорода на катализаторах. Гидроочистка проводится при температуре 380...420 °С и давлении водорода 2,5...4 МПа в присутствии алюмокобальтмолибденовых (АКМ) или алюмоникельмолибденовых (АНМ) катализаторов, гидрирующими компонентами которых являются оксиды и сульфиды никеля, кобальта, молибдена. В этих условиях соединения, содержащие серу, азот и кислород, превращаются в газообразные продукты и удаляются.

В процессе гидроочистки теряется около 5 % исходного дистиллята дизельного топлива.

Дистиллятные дизельные топлива зимних марок представляют собой облегченные керосино-газойлевые фракции, очищенные от высокоплавких парафинов методами депарафинизации.

Карбамидная депарафинизация дизельного топлива и его компонентов проводится с целью удаления значительной части n-пара-

финов, имеющих высокие температуры плавления. При карбамидной депарафинизации топливо смешивают со спиртовым насыщенным раствором карбамида.

Карбамид – сильно ассоциированное соединение из-за образования межмолекулярных водородных связей. При взаимодействии с парафинами он образует комплекс, который при охлаждении до 25...35 °С выделяется в виде твердой фазы. Депарафинизированное топливо отбирается из верхней части отстойника, а смесь комплекса с раствором карбамида направляется в специальный отстойник, где при температуре 70...75 °С происходит разделение смеси на свободные парафины и насыщенный раствор карбамида, который снова используется для депарафинизации.

Количество удаленного парафина (таблица 12) зависит от расхода карбамида.

Таблица 12 – Расход карбамида

Содержание н-парафинов в дизельном топливе, масс. %	Расход карбамида, % от топлива	Температура, °С	
		помутнения	застывания
13,3 (исходное топливо)	0	–5	–15
8,7	20	–22	–29
4,1	40	–39	–43

Дизельные топлива карбамидной депарафинизации имеют более высокие температуры помутнения, чем прямогонные зимние топлива облегченного фракционного состава.

Депарафинизация дизельных фракций на цеолитах проводится с целью более глубокой очистки топлива от высокоплавких углеводородов. В процессе «Парекс» применяют синтетические цеолиты типа 5А, с порами диаметром 5×10^{-4} мкм, через которые молекулы н-парафинов проходят во внутренние полости цеолита и задерживаются. Молекулы других углеводородов, диаметры которых больше 5×10^{-4} мкм, не могут проходить через поры цеолита и остаются в рафинате.

Адсорбция н-парафинов протекает в паровой фазе при температуре 400 °С. Исходное сырье – прямогонная фракция (200...320 °С), подвергнутая предварительной глубокой гидроочистке для удаления поверхностно-активных гетеросоединений, смешивается с газом-носителем (водород или водородсодержащий

газ), нагревается в теплообменнике и проходит через адсорбционный блок, заполненный цеолитом.

Десорбция н-парафинов осуществляется при помощи нагретых паров аммиака. Полученный по методу «Парекс» рафинат характеризуется низкой концентрацией парафина, что обеспечивает значительное снижение температур помутнения и застывания (таблица 13).

Таблица 13 – Десорбция н-парафинов

Показатель	Сырье	Рафинат	н-парафины
Плотность при 20 °С, кг/м ³	819	834	773
Температура, °С:			
• помутнения	–16	–49	+4
• застывания	–72	–60	+3
Содержание:			
• н-парафинов, % (мас.)	27,4	2,8	98,7
• ароматических углеводородов, % (об.)	14,6	18,5	1,0
• непредельных, % (об.)	2,1	1,8	0,8

Контрольные вопросы

1. Каким способом получают бензин?
2. Какие бензины являются основными компонентами товарных бензинов?
3. Что используют в качестве сырья каталитического риформинга?
4. Что определяет октановое число бензина?
5. Какие компоненты топлива относят к кислородосодержащим?
6. Назовите способ получения дизельного топлива.
7. Что представляют собой дистиллятные дизельные топлива зимних марок?
8. С какой целью проводится депарафинизация дизельных фракций на цеолитах?

ГЛАВА 2

ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

ПАВ – поверхностно-активные синтетические химические вещества, которые способны снижать поверхностное натяжение на границе двух фаз, проникать в жир, грязь и растворять их, облегчая процесс очищения.

Они представляют собой органические соединения сложного строения. Производят их из высших жирных спиртов и различных реагентов (окись этилена, глюкоза, хлоруксусная кислота и др.).

Поверхностно-активное вещество по строению дифильное, т. е. имеет гидрофильную (полярную) и гидрофобную (неполярную) части.

В настоящее время ПАВ применяются в различных областях промышленности как диспергаторы минералов, эмульгаторы, ингибиторы коррозии, противоизносные присадки в масла и т. д.

Широкое применение ПАВ обусловлено их способностью в низких концентрациях влиять на межфазные физико-химические процессы, модифицируя поверхности и придавая им новые свойства.

Одним из наиболее востребованных реагентов при производстве ПАВ являются олеохимические жирные кислоты. Производство олеохимических жирных кислот основано на гидролизе растительных масел или животных жиров. Гидролиз триглицеридов осуществляют в реакторе при температуре 250...260 °С за счет подачи перегретого пара.

ПАВ являются амфифильными соединениями, состоящими из гидрофобной части и гидрофильной группы. В зависимости от природы гидрофильной группы, ПАВ классифицируют как неионогенные, анионные, катионные и амфотерные.

Наибольшее распространение в технике получили неионогенные ПАВ. Представителем такого класса ПАВ являются амиды жирных кислот, представляющие продукт конденсации жирных кислот с этаноламинами (моноэтаноламин – МЭА или диэтаноламин – ДЭА) при температуре 170 °С.

2.1. Органические поверхностно-активные вещества

Общие свойства ПАВ

Это системы, которые в одних условиях могут быть истинными растворами, а в других – становятся золями или обнаруживают более грубую дисперсность. Взаимные переходы можно осуществить путем изменения концентрации дисперсной фазы, температуры, pH или введением в систему электролита. Системы, в которых происходят такие переходы, называются полукolloидами.

Полукolloидами являются водные растворы мыл, таннидов, некоторых красителей и сантехнических поверхностно-активных веществ. Полукolloиды характеризуются следующими специфическими особенностями:

1) способностью понижать поверхностное и межфазное натяжение в очень разбавленных растворах вследствие адсорбции и ориентации молекул на поверхностях раздела;

2) незначительной величиной максимально возможной концентрации их в растворе в молекулярной форме;

3) образованием мицелл выше определенной, так называемой критической концентрации мицеллообразования (ККМ), связанным с уменьшением свободной энергии системы;

4) солюбилизацией водонерастворимых веществ внутри мицелл.

Мылами, обладающими перечисленными свойствами, называют соли одноосновных высокомолекулярных жирных кислот, обладающих поверхностной активностью и, следовательно, моющим действием.

Мылами называют и другие соединения, обладающие аналогичными физико-химическими и технологическими свойствами, например, неионогенные поверхностно-активные вещества, не диссоциирующие в водных растворах. Молекулы мыл, как и всех поверхностно-активных веществ, имеют дифильное строение коротких полярных, гидрофильных функциональных групп.

С учетом строения их молекул, мыла делят на следующие группы:

а) обычные мыла – соли предельных и некоторых непредельных жирных кислот с числом углеродных атомов не меньше 10 и не больше 22, которые обладают моющим действием. Наибольшее значение имеют натриевые мыла – натриевые соли пальмитиновой, стеариновой

и олеиновой кислот. Моющим действием обладают и соли нафтенowych кислот, представляющие собой алициклические соединения;

б) соли сульфокислот, хорошо растворимые в воде и образующие растворы со всеми характерными для мыл свойствами.

Носителем поверхностно-активных свойств мыла как солей карбоновых кислот, так и сульфокислот является анион. Анионы имеют большие размеры и при их адсорбции поверхность приобретает отрицательный заряд. Такие мыла называются анионоактивными. В последнее время широко применяют и катионоактивные мыла, носителем свойств мыла у которых является катион. К катионоактивным мылам относятся соли четырех замещенных аммониевых оснований, пиридиновых соединений и др. Эти мыла в водных растворах диссоциируют на длинный углеводородный радикал – катион и маленький анион.

Наряду с ионогенными мылами, существуют неионные мыла, т. е. молекулы которых неспособны к диссоциации. Молекулы таких мыл состоят из длинной углеводородной цепочки с несколькими полярными гидроксильными или эфирными, но неионогенными группами на конце, обуславливающими растворимость этих мыл. Классификация ПАВ представлена в таблице 13.

Таблица 13 – Классификация ПАВ

Класс ПАВ	Вид ПАВ	Реагент для синтеза
Неионогенные ПАВ	Алкилполиэтоксилаты	окись этилена
	Алкилполипропоксилаты	окись пропилена
	Алкилполибутоксилаты	окись бутилена
	Алкилгликозиды	глюкоза
Анионные ПАВ	Карбоксиэтоксилаты	хлоруксусная кислота
	Фосфаты и полифосфаты	оксид фосфора(V)
	Сульфосукцинаты	малеиновый ангидрид, сульфит натрия
	Алкилсульфаты	серная кислота, оксид серы (VI),
	Алкилполиэфирсульфаты	хлорсульфоновая кислота

По сути, в зависимости от химического строения все ПАВ можно разделить на следующие группы:

1) анионные – хорошо очищают и сильно пенятся, на их основе делают большинство моющих средств, шампуней, мыла, пенообразователи, детергенты, смачиватели;

2) катионные – с низкими моющими свойствами, из них производят косметические средства;

3) амфотерные – проявляют свойства всех остальных, в зависимости от pH среды, их используют ограниченно, в основном в промышленности (для смягчения тканей и т. д.);

4) неионные – растворяются в кислой и щелочной среде, обладают низкой пенообразующей способностью, применяются в косметике в качестве антистатиков, эмульгаторов.

2.2. Анионные ПАВ

Анионные ПАВ – это дифильные органические соединения, образующие при контакте с водой анион (отрицательно заряженный ион) как носитель поверхностной активности.

К ним относятся мыла, алкилсульфаты, алкилфосфаты, алкилсульфонаты, алкилсульфосукцинаты и др.

Например, обычное твердое кусковое мыло (соли алкилкарбоновых кислот) применяется для мытья и стирки. Оно на 60 % (хозяйственное) и на 80 % (туалетное) состоит из алкилкарбоксилатов натрия.

К синтетическим ПАВ относятся также первичные алкилсульфаты и алкилэтоксисульфаты, используемые в производстве шампуней, жидких косметических средств для ухода за кожей, волосами и чистящих порошков, эмульгаторов и пенообразователей, средств для стирки и мытья посуды.

Основные преимущества АПАВ:

- хорошая моющая способность, растворяет жир и большинство других, даже сложных загрязнений;
- высокая активность в насыщенной щелочной среде и возможность применения в кислой среде;
- они отлично смачивают большинство твердых поверхностей;
- могут соединяться с другими видами ПАВ;
- высокое пенообразование;
- невысокая стоимость производства.

Недостатки АПАВ:

- негативное влияние на кожу – растворение защитной жировой пленки за счет быстрого расщепления жиров, кожа шелушится, становится сухой и раздраженной;
- повышенная аллергенность;
- неблагоприятное влияние на окружающую среду.

Если применять их вместе с другими видами ПАВ, можно добиться более мягкого и бережного эффекта.

2.3. Катионные ПАВ

Катионные ПАВ – это дифильные органические соединения, носителем поверхностной активности здесь является катион (положительно заряженный ион).

К ним относятся соли высших аминов, аммониевые основания, фосфониевые и сульфониевые соединения.

Недостатком КПАВ является низкая моющая способность, поэтому их применяют нечасто.

Однако они нейтрализуют агрессивность АПАВ, для этого их добавляют в шампуни и стиральные порошки, наряду с другими видами. Также КПАВ хороши для косметических средств (лосьонов, кремов), они оказывают бактерицидное и антистатическое действие, облегчают расчесывание волос, усиливают действие полезных компонентов косметики.

2.4. Амфотерные ПАВ

Амфотерные ПАВ проявляют разные свойства (анионные, катионные, неионные). Все зависит от pH среды, в которую они попадают. Например, в кислой среде они проявят себя как катионные, а в щелочной – как анионные реагенты.

К ним относятся имидазолин, кокаминопропил бетаин и др.

Преимущества амфотерных ПАВ:

- хороший моющий эффект;
- небольшое пенообразование;
- бережное отношение к коже, наличие бактерицидных свойств.

Недостатком амфотерных ПАВ является их высокая цена.

2.5. Неионные ПАВ

Неионные ПАВ не диссоциируют в воде, растворяются в кислой и в щелочной среде.

Примеры: алкилполиглюкозид, этоксилированные и пропоксилированные жирные спирты.

Преимущества НПАВ:

- второе место по эффективности после АПАВ;
- низкое пенообразование (это позволяет добавлять их в порошки для автоматической стирки);
- стойки в жесткой воде;
- биоразлагаемы, безопасны для окружающей среды;
- просты в производстве.

Из них делают бытовую химию и косметические средства.

2.6. Физико-химические свойства ПАВ

Смачивающая способность

Смачивающая способность коллоидных ПАВ зависит от класса, к которому принадлежит ПАВ, и от их структуры. По данным Г. Штюпеля, наименьшей смачивающей способностью обладают растворы мыл, более высокой – алкилсульфаты и наилучшей – алкилсульфонаты. Хорошей смачивающей способностью обладают растворы вторичных алкилсульфатов.

В гомологическом ряду любых ПАВ оптимум смачивающей способности достигается раньше оптимума моющего действия. Если углеводородная цепь разветвляется, то оба максимума смещаются в направлении большего числа углеродных атомов.

Вторые гидрофильные группы в молекуле ПАВ уменьшают смачивающую способность так же, как и моющее действие. Чем больше к центру молекулы расположена полярная гидрофильная группа, тем лучше смачивающая способность ПАВ.

Смачивающая способность растворов полиэтиленгликолевых эфиров нонилфенола с 10, 13 и 30 молями окиси этилена понижается с увеличением числа присоединенных молей окиси этилена. Смачивающая способность анионоактивных моющих ПАВ в меньшей степени зависит от температуры, чем смачивающая способность неионогенных веществ. Смачивающая способность неионогенных ПАВ минимальна в интервале температур между 50 и 70 °С. Неионогенные вещества с небольшим числом молей окиси этилена обладают хорошей смачивающей способностью при относительно низкой температуре и плохой – при температуре выше 60 °С. Неионогенные ПАВ с большим числом молей окиси этилена характеризуются низкой смачивающей способностью уже при 20 °С.

Смачивающая способность не находится в прямой зависимости от поверхностной активности ПАВ. Растворы натриевых солей нормальных жирных кислот от 10 °С и ниже обладают плохой смачивающей способностью. У растворов натриевых солей более высокомолекулярных жирных кислот наблюдается максимум на кривой смачивающей способности, после которого с возрастанием концентрации смачивающая способность понижается. Натриевые соли разветвленных жирных кислот характеризуются лучшей смачивающей способностью при температуре 20 °С.

Эмульгирующая способность

Мыла и другие синтетические ПАВ при образовании эмульсий выполняют две функции:

1) понижают межфазовое натяжение между маслом и водой в результате положительной адсорбции;

2) стабилизируют эмульсии. Они образуют вокруг каждой капли защитный слой в результате адсорбции на поверхности раздела фаз. Защитные адсорбционно-сольватные слои должны обладать упругостью и механической прочностью.

Стабилизаторами эмульсий типа масло-вода являются гидрофильные коллоиды, а эмульсий типа вода-масло – олеофильные коллоиды. Хорошими эмульгаторами являются первичные алкилсульфаты, в том числе додецилсульфат натрия $C_{12}H_{25}NaO_4S$, триэтаноламинсульфаты первичные, сульфат (натрий алкансульфонат), сульфонаты карбоновых кислот, их эфиры и амиды, кальций и аммоний алкилбензолсульфонаты, алкилбензолсульфонат триэтаноламина, эмульсионные воски, калий диалкилфосфат и другие ПАВ.

В загрязнениях содержатся большие количества жировых и масляных веществ. Удаление таких загрязнений осуществляется эмульгированием их моющими средствами – коллоидными ПАВ.

Пенообразующая способность

Пенообразующая способность и пеноустойчивость коллоидных мыл зависит от их молекулярной массы и структуры, а также концентрации, температуры, величины pH растворов и содержания кальциевых и магниевых солей.

В гомологическом ряду натриевых солей нормальных жирных кислот пенообразовательная способность повышается с увеличением

молекулярной массы и повышением температуры в пределах до 50 °С. При температуре 20 °С наибольшая пенообразовательная способность и пеноустойчивость присущи растворам натриевой соли миристиновой кислоты. Растворы стеарата натрия при температуре 50 °С характеризуются хорошей пеноустойчивостью, но средней пенообразовательной способностью вследствие малой растворимости стеарата натрия при данной температуре. Умеренная разветвленность высокомолекулярных жирных кислот положительно влияет на пенообразовательную способность растворов соответствующих мыл. У алкилбензолсульфонатов пенообразующая способность зависит от длины алкильной цепи, ее структуры и положения сульфогруппы по отношению к алкильной цепи. С увеличением длины нормальной цепи пенообразующая способность повышается, но если при этом растворимость соединения уменьшается, то и пенообразовательная способность также уменьшается.

Умеренная разветвленность алкильной цепи повышает пенообразующую способность растворов соединений с длинной алкильной цепью, но большая разветвленность ухудшает эту способность растворов алкилбензолсульфонатов. Наилучшей пенообразовательной способностью в жесткой воде обладают алкилбензолсульфонаты с алкильной цепью в 11–12 атомов углерода при умеренной разветвленности цепи.

У алкилсульфатов и алкилсульфонатов пенообразующая способность зависит не только от длины и структуры цепи, но и от положения полярной группы. Пенообразующая способность первичных алкилсульфонатов в воде возрастает по мере увеличения молекулярной массы до известного максимума с последующим понижением. В случае вторичных алкилсульфатов и алкилсульфонатов пенообразовательная способность понижается по мере перемещения полярной группы к центру молекулы.

Пенообразовательная способность и пеноустойчивость неионогенных соединений (полиэтиленгликолевых эфиров нонилфенола) зависят от числа присоединенных молей окиси этилена, температуры, концентрации, но не зависят от жесткости воды. При количестве присоединенных молей более десяти дальнейшего изменения пенообразовательной способности не наблюдается.

Пенообразовательная способность растворов мыл характеризуется объемом или высотой столба пены, образуемой при опреде-

ленных условиях, а также пеноустойчивостью. В случае использования мыльных растворов в пену переходит только 10...13 % загрязнений, остальное количество находится в растворе. В случае применения алкилсульфатов в пену переходит 5...6 % загрязнений, а при использовании растворов алкилсульфонатов – 8...11 %.

Солюбилизирующая способность

В растворах мыла и других ПАВ при определенной их концентрации происходит растворение жидких или твердых веществ, нерастворимых в чистой воде. Это явление носит название коллоидной растворимости или солюбилизации.

Солюбилизация – это самопроизвольный переход молекул нерастворимого в воде вещества в водный раствор мыла или синтетического ПАВ с образованием устойчивого раствора. Солюбилизируемое вещество называют солюбизатом, а поверхностно-активное вещество, обуславливающее солюбилизацию нерастворимых в воде веществ, – солюбилизатором. Образование такой системы сопровождается уменьшением свободной энергии, что обуславливает ее термодинамическую устойчивость.

В случае солюбилизации углеводов они внедряются в мицеллу, в слои ППАВ, при этом происходит расширение мицеллы, соответствующее толщине масляного слоя.

В случае, например, солюбилизации бензола при толщине слоя воды в мицелле 4,2 нм толщина слоя солюбилизированного бензола составляет 3,6 нм.

Солюбилизация зависит от ряда факторов: от структуры солюбилизатора, температуры и добавок. На солюбилизацию оказывают влияние: длина цепи, замещение в цепи, положение гидрофильной группы в солюбилизаторе.

Установлено, что эффективным моющим веществом может быть только такое, 0,1 раствор которого солюбилизирует не менее 0,2...0,4 моль толуола или ксилола на 1 моль моющего вещества.

Солюбилизирующая способность натриевых солей нормальных предельных жирных кислот, как и натриевых солей синтетических жирных кислот, увеличивается с повышением молекулярной массы.

Теплота смачивания растворов натриевых солей жирных кислот и их солюбилизирующая способность изменяются симбатно.

По солюбилизирующей способности растворять углеводороды различные ПАВ можно расположить в следующий убывающий ряд: стеарат натрия > наftenат натрия > пальмитат натрия > олеат натрия > миристат натрия > рицинолеат натрия > дибутилнафталинсульфонат натрия > лаурат натрия > абистат натрия. Двойная связь понижает солюбилизирующую способность. При повышении концентрации моля солюбилизирующая способность их увеличивается. У сульфатов и сульфонов солюбилизирующая способность увеличивается с увеличением числа углеродных атомов в цепи.

Соединения с разветвленной цепью обладают лучшей солюбилизирующей способностью, чем нормальные соединения, с эквивалентной длиной цепи, а также на солюбилизацию оказывают влияние: полярность, молярный объем, длина цепи, разветвленность, замещение солюбилизиата.

Увеличение длины цепи у нормальных парафинов или алкильной группы в бензольном кольце ведет к заметному снижению солюбилизации. Ненасыщенные соединения более растворимы, чем соответствующие им насыщенные соединения; разветвленные насыщенные соединения имеют примерно такую же растворимость, как их нормальные изомеры. Циклизация повышает растворимость. Полициклические углеводороды менее растворимы, чем нормальные парафины с примерно такой же молекулярной массой.

Влияние изменения температуры на солюбилизирующую способность различно для разных мыл. Прибавление более растворимого мыла в больших концентрациях повышает критическую концентрацию мицеллообразования и понижает, следовательно, солюбилизирующую способность. Прибавление мыла с более длинной цепью производит противоположное действие. Длинноцепочечные спирты и амины значительно повышают солюбилизацию углеводородов, а наличие солюбилизированных углеводородов повышает солюбилизацию полярных соединений. Добавки электролитов повышают солюбилизацию и спиртов, но только до определенной концентрации.

Стабилизирующее действие

В моющем процессе следует различать два противоположных явления, а именно: отделение загрязнения от очищаемой поверхности и повторное осаждение загрязнений на поверхность.

Следовательно, моющее ПАВ должно не только удалять загрязнения с поверхности, но и удерживать их в растворе, препятствуя их повторному осаждению, то есть обладать стабилизирующим действием. Синтетические моющие ПАВ более гидрофильны, чем обычные жировые мыла, они образуют адсорбционные слои с меньшей структурной прочностью и потому обладают меньшей стабилизирующей способностью. Количество повторно осаждающихся загрязнений зависит от поверхностно-активного вещества, электролитов и жесткости воды.

Анионактивные ПАВ при достаточной концентрации инактивируют ионы жесткости воды. Неионогенные ПАВ не могут инактивировать ионы жесткости воды. Минимум поверхностно-активных веществ наблюдается при более низких концентрациях, чем у анионактивных веществ. Это находится в соответствии с их величинами ККМ. Повторное осаждение загрязнений в случае неионогенных ПАВ меньше. Это объясняется различием в молекулярной структуре анионактивных и неионогенных веществ. Неионогенные ПАВ обладают большей «покрывающей» способностью. Гидрофильная часть молекулы неионогенного вещества составляет около трех четвертей молекулы, а у анионактивных веществ она значительно меньше. Это дает основание предполагать, что гидрофильная поверхность, образовавшаяся за счет адсорбции неионогенного вещества, представляет большой барьер для повторного осаждения загрязнений, чем силы отталкивания, образующиеся за счет адсорбции анионактивного вещества.

Для предупреждения повторного осаждения загрязнений имеет большое значение наличие адсорбированных веществ, которое обеспечивает физический барьер для повторного осаждения загрязнений.

У алкилбензолсульфонатов стабилизирующее действие повышается с увеличением длины алкильной цепи.

Электролиты, входящие в состав моющих средств, понижают стабилизирующее действие моющих ПАВ, особенно в случае анионных ПАВ.

Контрольные вопросы

1. Что представляют собой поверхностно-активные вещества?
2. Назовите наиболее востребованные реагенты при производстве ПАВ.
3. Перечислите, что относят к неионогенным ПАВ.
4. Какими особенностями характеризуются полукolloиды?
5. Перечислите виды поверхностно-активных веществ.
6. В рецептуре каких материалов используют ПАВ?
7. Что относят к анионным ПАВ?
8. Что является основным недостатком катионных ПАВ?
9. Перечислите физико-химические свойства ПАВ.

ГЛАВА 3 СМАЗКИ

3.1. Технология применения консистентных смазок с нанодобавками для высоконагруженных трибосопряжений

Одним из направлений концепции технического сервиса в России является обеспечение эффективного использования техники, проведение ремонта и обслуживания в гарантийный и послегарантийный периоды.

Анализ видов изнашиваний и повреждений поверхностей деталей и сборочных единиц от различных нагрузок указывает на недостаточные противоизносные и антифрикционные свойства применяемых смазочных материалов, поэтому задача создания новых износостойких консистентных смазок, выдерживающих большие ударные нагрузки, является актуальной.

Основополагающим моментом в решении данной проблемы является использование нанотехнологий.

Известны смазочные композиции с добавками термодеструктурированного политетрафторэтилена или перфторполиоксиалкиленкарбоновых и/или -сульфокислот, позволяющие снизить коэффициент трения и повысить износостойкость трущихся поверхностей на 30...50 %. Однако эти добавки не растворяются и плохо эмульгируются в углеводородной основе консистентных смазок, что приводит к их низкой коллоидной стабильности.

При комнатной температуре в течение 30 мин из этих смазок отпрессовывается более 50 %, а при повышенных температурах в течение двух часов выделяется почти 80 % добавки (явление синерезиса), поэтому смазки с такими добавками не могут длительно храниться и транспортироваться без потери эксплуатационных свойств. Кроме того, введение этих добавок в смазки с мыльными загустителями (алкилатами Li, Ca, Na) не приводит к значительному повыше-

нию противоизносных и противозадирных свойств смазочных материалов.

Для получения высокоэффективной консистентной смазки необходимы добавки, которые обладали бы высокой коллоидной стабильностью, высокими противозадирными и противоизносными свойствами, в том числе в смазках, загущенных мылами щелочных и щелочноземельных металлов.

Данная задача решается тем, что в качестве таких добавок в смазки любого углеводородного состава вводят производные перфторполиоксиалкиленов с молекулярной массой ≥ 2000 и размером молекул 4...8 нм общей формулы



где R_F = от CF_3O- до $-C_8F_{17}$,

Производные перфторполиэфирокарбоновых или -сульфокислот общей формулы $R_F R'_F QZ$ получают по следующим методикам.

Перфторполиэфирспирт получают гидрированием боранатом калия (KBH_4) соответствующих метиловых или этиловых эфиров перфторполиэфирокислот в сухом диглиме при температуре 140 °С с последующими операциями: промывки реакционной массы водой, подкисленной H_2SO_4 (pH = 3), отмывкой чистой водой от H_2SO_4 , растворением в хладоне 113, сушкой над прокаленным $MgSO_4$ и фильтрацией, отгонкой хладона 113 и сушкой в вакууме при 133,3 Па (1 мм рт. ст.) и температуре 50 °С в течение двух часов. Выход спирта составляет 85...90 %.

Аналогично гидрированием амидов перфторполиэфирокислот получают соответствующие амины.

Технология приготовления смазок осуществляется в два этапа.

На первом этапе получают эмульсию, представляющую собой дисперсную систему, где в качестве дисперсионной среды используют различные масла, а в качестве дисперсной фазы – нанодобавку ПФКК.

Фторорганические соединения являются коллоидными поверхностно-активными веществами, способными не только концентрироваться на границе раздела фаз, что характерно для всех классов ПАВ, но и образовывать мицеллярные системы с мицеллами сферической формы (рисунк 2).

При этом неполярные части молекул ПФКК образуют своего рода фторуглеродную фазу. Внутренняя часть таких мицелл рассматривается как микрокапля фторуглеродной жидкости. Поверхность сферических мицелл сформирована из полярных функциональных групп (лиофильная часть молекулы), что препятствует процессу агрегации. Отталкивание между мицеллами имеет главным образом электростатическую природу. ПФКК являются одновременно и дисперсной фазой, и стабилизатором (эмульгатором) коллоидной эмульсии.

Технически эмульсию можно получить при помощи коллоидной мельницы, ультразвука или струйного генератора.

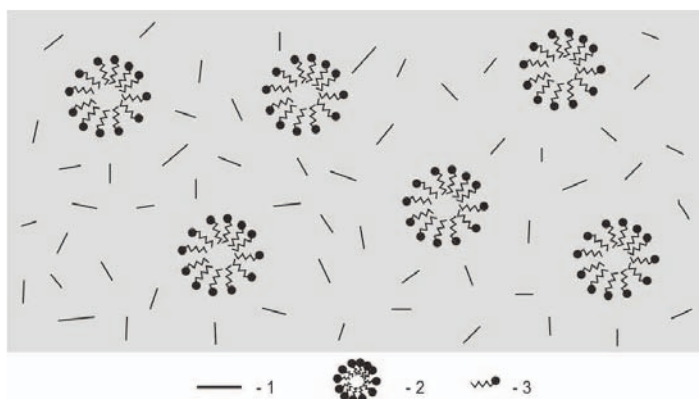


Рисунок 2 – Схема образования мицеллярной системы:

1 – молекулы дисперсионной среды; 2 – дисперсная фаза (мицеллы);
3 – молекулы фторорганических ПАВ

На втором этапе осуществляют загущение эмульсии путем введения загустителей (таблица 14). Например, при приготовлении смазки Литол-24 загущение смеси минеральных масел И-50А и АУ, взятых в соотношении 3:1, производят литиевым мылом 12-оксистеариновой кислоты.

Таблица 14 – Составы консистентных смазок

Смазка	Дисперсионная среда	Загуститель
ЦИАТИМ-221	Полиэтилсилоксановая жидкость 132-24	Комплексное кальциевое мыло (16 %) стеариновой и уксусной кислот (3:1)
Литол-24	Смесь индустриального И-50А и веретенного АУ масел (3:1)	Литиевое мыло 12-оксистеариновой кислоты (13 %)
Солидол-С	Индустриальное масло И-20А, И-25А, И-30А	Гидратированные кальциевые мыла синтетических жирных кислот

3.2. Технология применения консистентных смазок с наномодифицированными наполнителями

Широкое распространение получили жидкие и пластичные смазочные материалы с добавлением твердых порошкообразных наполнителей – пористых материалов. При производстве смазочных материалов концентрацию наполнителей доводят до 30 %.

К пористым материалам относят графит, дисульфид молибдена, мягкие металлические порошки, волокнистые материалы и т. д.

Все пористые материалы обладают адсорбционными свойствами, обусловленными особенностями их строения: размерами кристаллитов в скелете адсорбента, структуры, химическими соединениями с другими атомами, наличием и структурой пор.

Влага в графите и дисульфиде молибдена может стать центром коррозионного воздействия на поверхности металла и причиной увеличения коэффициента трения под действием высоких нагрузок в парах трения. Некоторые материалы под воздействием влаги могут быть подвержены химическому разложению в процессе хранения.

3.3. Технология получения наномодифицированных наполнителей для смазочных композиций

Для начала необходимо разработать способ придания гидрофобности пористым материалам, используемым в качестве наполнителей при производстве смазочных материалов, и повышение их антифрикционных свойств.

Указанная задача решается тем, что пористый материал содержит порошкообразную измельченную основу и импрегнат, причем в качестве импрегната используют эпилам (раствор ПФКК в органическом растворителе) в количестве, определяемом из уравнения (1):

$$\frac{(\rho_{пэ} - \rho_{п})}{\rho_{п}} 100 \% \sim N \times S \times \delta \times \rho_{э} \times 100 \%, \quad (1)$$

где S – удельная площадь поверхности пористого материала, включая поры, $\text{м}^2/\text{кг}$; δ – толщина пленки эпилама после высыхания и термообработки, м ; $\rho_{э}$ – плотность эпилама, $\text{кг}/\text{м}^3$; $\rho_{п}$ – плотность пористого материала (порошка) до эпиламинирования, $\text{кг}/\text{м}^3$; $\rho_{пэ}$ – плотность эпиламинированного пористого материала (порошка), $\text{кг}/\text{м}^3$; N – число пропиток эпиламом.

Способ получения негигроскопичного, пористого материала включает обработку пористого материала импрегнатом, высушивание и последующую термофиксацию.

Обработку пористого материала эпиламом осуществляют путем пропитывания при температуре, не превышающей температуру кипения (t_k) эпилама, при давлении (P) и времени пропитывания (τ), определяемыми из уравнений (2) и (3):

$$\Delta P_{э} \leq P \leq \sigma_{к} (1 - \Pi)^m; \quad (2)$$

$$\tau \sim 2,06 \times 10^3 \times \frac{\ell^4 \times \mu}{P \times r^4} \times \frac{(1 - \Pi)^4}{\Pi^3}, \quad (3)$$

где $\Delta P_{э}$ – электростатическое давление, МПа ; P – давление пропитывания эпиламом, МПа ; $\sigma_{к}$ – предел прочности компактного (без пористости) материала зерна, МПа ; Π – пористость; m – показатель степени, обычно $m \sim 3 \dots 4$; τ – время пропитывания раствором ПФКК; ℓ – размер зерна пористого материала, м ; μ – вязкость раствора ПФКК, $\text{кг}/\text{м} \cdot \text{с}$; r – гидравлический радиус пор, м .

Температура пропитывания ограничивается температурой кипения эпилама (t_k) и не должна ее превышать. Превышение температуры над t_k приведет к термодеструкции эпилама, при низкой температуре происходит возрастание вязкости (μ) эпилама, что приведет к неполноте пропитки.

Время (продолжительность) пропитывания эпиламом (τ) определяется из уравнения (3). Отклонение в меньшую сторону не гарантирует полноту пропитки и вытеснения остаточных адсорбатов (воды) из внутренних пор гранулированного пористого материала, в большую сторону

– нецелесообразно по экономическим соображениям.

Давление пропитывания эпиламом определяется из уравнения (2) и должно превышать тормозящее электростатическое противодействие ($\Delta P_э$), но быть меньше предела прочности материала (σ). Давление, меньшее $\Delta P_э$, не гарантирует полноту пропитки и вытеснения остаточных адсорбатов, а превосходящее предел прочности (σ) приводит к разрушению зерен пористого материала.

Температура процесса эпиламирования (пропитывания эпиламом) ограничивается сверху температурой кипения жидкого эпиламирующего раствора (t_k), которая при малой концентрации ПФКК равна температуре кипения растворителя. Используют эпилам Автокон-0.5 (ТУ 2229-008-27991970–95), представляющий собой раствор ПФКК в органическом растворителе, с температурой кипения $T_{\text{кип}} = 76,3$ °С. Температура термодеструкции ПФКК превышает 400 °С.

После испарения растворителя на поверхности пористого материала, например, порошка графита, включая доступные внутренние поры, образуется тонкая пленка толщиной порядка 3 нм. При протекании эпилама, представляющего собой полярную жидкость, по порам пропитываемого зерна (частицы) из диэлектрического материала на поверхности пор появляются поверхностные заряды (σ_n). Эти наведенные заряды создают электрическое поле (E), которое взаимодействует с электрическими дипольными моментами p_0 поверхностных молекул эпилама (молекулярными моментами) и тормозит их течение. В результате возникает дополнительное поверхностное трение, которое можно представить в виде тормозящего электростатического противодействия ($\Delta P_э$). Величина этого противодействия ($\Delta P_э$) с учетом гидравлического радиуса пор и элементарной электростатики может быть представлена в следующем виде:

$$\Delta P_э \sim 18 \times \frac{l^2 \times n^2 \times p_0^2}{4 \times \pi \times \varepsilon_0 \times \varepsilon \times d_0^2} \times \frac{(1 - \Pi)^2}{\Pi^2}, \quad (4)$$

где $\Delta P_э$ – электростатическое противодействие, МПа; n – число полярных молекул в единице объема пропитывающего эпилама, $1/\text{м}^3$; p_0 – электрический дипольный момент полярной молекулы эпилама, Кл·м; ε – диэлектрическая проницаемость зерен пропитываемого материала; ε_0 – электрическая постоянная; d_0 – размер полярной молекулы эпилама, м.

Минимальное давление жидкого эпилама (P_{min}), необходимое для пропитывания пористого зерна (частицы), может быть оценено

следующим образом:

$$P_{\min} \geq \Delta P, \quad (5)$$

Максимальное давление жидкого эпилама ($P_{\max}$) ограничивается прочностью зерна:

$$P_{\max} \leq \sigma_k (1 - \Pi)^m, \quad (6)$$

где σ_k – предел прочности компактного материала (без учета пористости) зерна порошка, МПа; m – постоянный показатель степени, обычно $m = 3 \dots 4$.

Таким образом, окончательное выражение для давления (P) пропитывания эпиламом выглядит следующим образом:

$$\Delta P_9 \leq P \leq \sigma_k (1 - \Pi)^m. \quad (7)$$

Для проверки расчетных формул величин τ и P проведен эксперимент по определению эффекта придания гидрофобности пористому материалу с помощью эпиламирования. В качестве опытного образца выбран порошок графита марки ГС-1 (ГОСТ 8295–73). Для него размер зерна (ℓ) – величина известная и составляет $6,0 \times 10^{-6}$ м. Необходимо вычислить время пропитки (τ) и давление пропитывания (P).

Время пропитывания (τ)

Подставляем в уравнение (3) следующие значения параметров: размер зерна порошка (ℓ) $\sim 6,0$ мкм = $6,0 \times 10^{-6}$ м, средний радиус пор (r) ~ 50 нм (5×10^{-8} м), давление (перепад давления) эпилама (P) $\sim 0,5$ МПа, коэффициент динамической вязкости эпилама (μ) $\sim 1,5 \times 10^{-4}$ кг/м·с, пористость зерна (Π) $\sim 0,2$ – и получаем:

$$\tau \sim 2,06 \times 10^2 \times \frac{(6,0 \times 10^{-6} \text{ м})^4 \times 1,5 \times 10^{-4} \frac{\text{кг}}{\text{м}} \text{ с} \times (8 \times 10^{-1})^4}{5 \times 10^5 \frac{\text{кг}}{\text{м}} \text{ с}^2 \times (5 \times 10^{-8} \text{ м})^4 \times (2 \times 10^{-1})^3} \sim 5,729 \times 10^4 \text{ с} \sim 15,9 \text{ ч.}$$

Давление пропитывания (P)

Подставляем в уравнение (4) следующие значения размерных параметров зерен графита и жидкого эпилама: размер пропитываемого зерна (ℓ) $\sim 6,0 \times 10^{-6}$ м, число полярных молекул n в единице объема пропитывающего эпилама, в идеально-газовом приближении (n) $\sim 1,41 \times 10^{20}$ 1/м³, размер полярной молекулы эпилама (d_0) $\sim 5 \times 10^{-10}$ м, электрический дипольный момент полярной молекулы

эпилама (p_0) $\sim 8 \times 10^{-29}$ Кл·м, диэлектрическая проницаемость зерен пропитываемого материала $\epsilon \sim 20$, электрическая постоянная (ϵ_0) $\sim 8,85 \times 10^{-12}$, пористость зерна (П) $\sim 0,2$ и получаем минимальное значение давления пропитывания эпиламом на примере графита:

$$\Delta P = 2,2 \times 10^3 \text{ Па.}$$

Подставляем в уравнение (6) следующие значения размерных параметров графита: предел прочности компактного графита (σ_k) ~ 2 МПа, пористость зерна графита (П) $\sim 0,2$, показатель степени (m) ~ 4 и получаем максимальное значение давления пропитывания эпиламом на примере графита:

$$\sigma_k (1 - \text{П})^m \sim 2 \text{ МПа} \times (0,8)^4 \sim 0,8 \text{ МПа.}$$

Таким образом, при пропитывании зерен графита ГС-1 с размером (ℓ) $\sim 6,0$ мкм $= 6,0 \times 10^{-6}$ м необходимая величина давления эпилама (P) находится в пределах:

$$2,2 \times 10^{-3} \text{ МПа} \leq P \leq 0,8 \text{ МПа.}$$

Используя расчетные значения τ и P , проведем эксперимент, для чего порошок графита ГС-1 стандартного гранулометрического состава с массовой долей влаги 0,5 % и размером зерна $6,0 \times 10^{-6}$ м предварительно высушиваем в сушильном шкафу на поддонах из коррозионно-стойкой стали при температуре 110 °С в течение 5...6 ч.

Высушенный порошок графита ГС-1 загружаем в пропиточный автоклав объемом 1 дм³, производим предварительное вакуумирование при остаточном давлении 0,07 МПа (50 мм рт. ст.) в течение 1 ч, заливаем эпилам Автокон-0.5 с плотностью 1,57 г/см³ в таком количестве, чтобы уровень жидкости превышал уровень порошка не менее, чем на 1...2 см. Пропитку проводим в течение 16 ч при температуре 65...76 °С (горячее эпиламирование) и давлении 0,5...0,6 МПа.

После пропитки сметанообразный порошок эпиламированного графита просушиваем при комнатной температуре на гладкой, например, стеклянной поверхности на открытом воздухе в течение 2,5...3 ч. После высыхания образовавшиеся комки легкими прикосновениями шпателя превращаем в порошок эпиламированного графита с практически исходным размером частиц.

Эпиламированный графит ГС-1, приведенный в исходное мелкодисперсное состояние, подвергаем термообработке (термофикса-

ции) при температуре 110 °С и атмосферном давлении в сушильном шкафу на поддонах из коррозионно-стойкой стали в течение 2 ч.

Образцы порошка графита ГС-1 после пропитки эпиламом Автокон-0.5 и термофиксации имеют привес 6,25 %.

Эпиламированный и исходный высушенный порошки графита были подвергнуты проверке на гигроскопичность (влагостойкость, гидрофобность). Проверка заключалась в насыщении в двух герметичных сосудах навесок исходного чистого и пропитанного эпиламом порошков графита ГС-1 горячей дистиллированной водой при температуре 90 °С и атмосферном давлении в течение 7 суток и последующем измерении насыпной плотности. В таблице 15 приведены результаты измерений.

Таблица 15 – Значения насыпной плотности графита ГС-1 до и после эпиламирания

Пористый материал	Насыпная плотность (ρ_n) по ГОСТ 4404–78, г/см ³
Исходный, дополнительно просушенный графит	0,32 ± 0,01
Эпиламированный графит	0,34 ± 0,01
Исходный графит после насыщения водой	0,35 ± 0,01
Эпиламированный графит после насыщения водой	0,34 ± 0,01

Изменение плотности (ρ) пористых (графитовых) материалов, меньше оцениваемой погрешности измерений, считаем статистически незначимым.

Анализ полученных данных показывает, что насыпная плотность (ρ) эпиламированных пористых гранулированных материалов, в отличие от исходных, не зависит от насыщения их горячей водой, на основании чего можно сделать вывод об их гидрофобности.

3.4. Консистентные смазки с наномодифицированным графитом

Проблема дефицита новых отечественных смазочных материалов с высокими эксплуатационными свойствами во многих отраслях сегодня стоит особенно остро. Многие сборочные единицы и детали сельскохозяйственных машин эксплуатируются в жестких условиях, которые характеризуются высокими ударными нагрузками, процессами абразивного изнашивания и воздействием атмосферных факторов (влага, пыль, агрессивные химические соединения и т. д.).

Одним из способов повышения ресурса и надежности тяжело нагруженных сопряжений и деталей техники является разработка и применение высокоэффективных смазочных материалов на основе нанотехнологий.

Важное место в ассортименте указанных материалов занимают консистентные смазки, представляющие собой структурированные дисперсии загустителей в смазочных маслах. При обычных температурах в большинстве мыльных консистентных смазок загуститель диспергирован в виде анизодиаметрических кристаллических частиц, имеющих коллоидные размеры в одном или двух измерениях. Связанные силами межмолекулярного взаимодействия частицы загустителя образуют в смазке пространственный структурный каркас, прочно удерживающий жидкую фазу.

Для улучшения эксплуатационных свойств смазок и придания им стабильных физико-химических показателей используют различные наполнители, присадки, добавки и т. д.

В качестве противоизносной и антифрикционной добавки к консистентным смазкам большой интерес представляет графит, имеющий слоистую структуру. Структура графита показана на рисунке 3, на котором хорошо видно, что атомы углерода располагаются в виде параллельных плоских слоев, которые относительно далеко отстоят друг от друга (0,34 нм), в то время как в каждой плоскости атомы углерода располагаются в правильный гексагональный ряд на расстоянии 0,14 нм друг от друга. Это характерное расстояние связи С–С является промежуточным между расстояниями единичной (0,15 нм) и двойной (0,14 нм) связи и близко по величине к расстоянию между С–С в бензоле (0,14 нм). Связи между отдельными слоями осуществляются за счет π -орбит и являются весьма слабыми. По

приблизительной оценке, прочность связи между атомами углерода в каждом слое равна 0,44 мДж/кг атом, в то время как прочность связи между атомами соседних слоев меньше почти на два порядка. При этом поверхностная энергия для слоев составляет порядка 0,03 мДж/см², а для края каждого слоя – приблизительно 0,5 мДж/см², поэтому скалывание графита всегда происходит вдоль слоев.

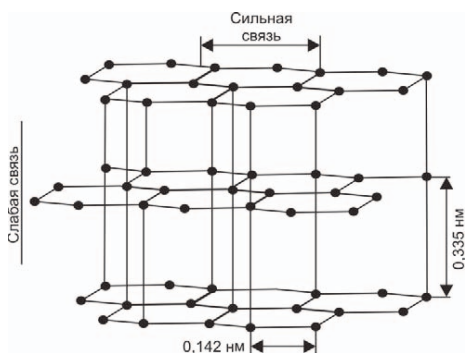


Рисунок 3 – Схема кристаллической решетки графита

На процесс скалывания графита, т. е. отделения одного плоского слоя углерода от другого, влияют два фактора: растягивающее напряжение и наличие адсорбированных кислорода и паров воды.

Поверхность скалывания графита является поверхностью низкой энергии. Это подтверждается тем, что вода не смачивает поверхность скола и не растекается по ней. С другой стороны, края кристалла графита являются высокоактивными и легко реагируют с кислородом и водяными парами. В связи с этим на воздухе кристалл графита имеет естественные поверхности скалывания низкой энергии и края, у которых поверхностная энергия значительно снижена адсорбированными газами.

На дегазированном при высокой температуре в вакууме графите адсорбированные или смешанные поверхностные пленки будут способствовать образованию летучих оксидов углерода и свободных радикалов на краях кристаллов и на любых несовершенствах внутри решетки, доступных для газа. Поверхности скалывания не будут затронуты, поэтому взаимодействие между ними не нарушится. Однако взаимодействия край-край и край-поверхность скалывания будут

усиливаться. При скольжении графита возникнут большие силы взаимодействия на поверхности раздела, в результате чего трение и адгезия увеличатся.

Для уменьшения величин трения и износа достаточно пропитать только края поверхностей скалывания графита. Понижая прочность графита, мы защищаем поверхности пар трения от износа. Явление снижения прочности твердых тел под воздействием среды описано П. А. Ребиндером. Суть явления заключается в том, что в основе всех изменений механических свойств твердых тел под влиянием ПАВ лежит снижение поверхностной энергии и, как следствие, уменьшение работы, необходимой для образования новых поверхностей. Поскольку разрушение можно рассматривать как процесс образования новых поверхностей, то адсорбция ПАВ облегчает усилие сдвига между слоями.

3.5. Консистентные смазки с наномодифицированным дисульфидом молибдена

Дисульфид молибдена по смазочному действию занимает первое место среди антифрикционных наполнителей, уступая лишь в особых условиях графиту и нитриду бора. Смазочная способность MoS_2 известна давно, но широкое применение началось после освоения методов его очистки от абразивных и коррозионно-активных примесей. В качестве компонента смазочных материалов используют высокоочищенный порошкообразный продукт природного или синтетического происхождения, содержащий не менее 98,5 % MoS_2 , с размерами частиц основной фракции 1...8 мкм.

Кристаллическая решетка дисульфида молибдена схематично подобна решетке графита (рисунок 4).

MoS_2 имеет слоистую структуру, в которой между атомами молибдена и серы существуют тесные связи, в то время как расстояния между слоями атомов серы относительно большие. Углы связи S–Mo–S имеют ковалентную структуру, поэтому связь между соседними поверхностями серы слабая, и скалывание происходит именно между ними. Кроме того, эти плоскости обладают низкой поверхностной энергией и являются гидрофобными. В то же время связь в слоях, состоящих из единичных S–Mo–S, прочная. Край кристалла обладает высокой поверхностной энергией и легко реагирует с кис-

лородом воздуха. В результате этого край состоит из диоксида молибдена и обладает гидрофильными свойствами.

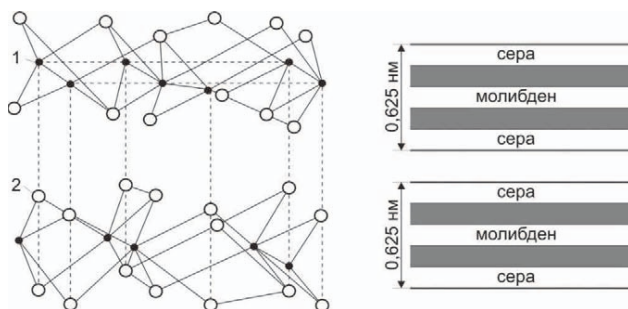


Рисунок 4 – Слоистая структура дисульфида молибдена:

1 – сера; 2 – молибден

Механизм смазывающего действия MoS_2 можно объяснить следующим образом: сила сопротивления сдвигу в решетке слабее сил взаимодействия (адгезии) дисперсных частиц наполнителя с поверхностью металла, так как в дисперсных частицах MoS_2 слои связаны между собой относительно слабыми силами Ван-дер-Ваальса. Механизм смазывания металлических поверхностей MoS_2 можно рассматривать как развитие механизма смазывания графитом.

В отличие от инертного графита, дисульфид молибдена состоит из двух элементов, поэтому легко окисляется в атмосферной среде, что негативно сказывается на его смазочной способности.

Так, если чистые основные кристаллографические плоскости дисульфида молибдена обладают гидрофобными свойствами, то в среде кислорода даже при низкой температуре на поверхности образуется монослой гидрофильного триоксида молибдена (MoO_3), не обладающий смазывающими свойствами. Этот окисел молибдена уменьшает силы связи между MoS_2 и металлом, следовательно, ухудшает смазывающую способность материала.

Установлено, что с повышением относительной влажности и удельной поверхности MoS_2 , возрастающей в результате измельчения при перетирании между двумя трущимися поверхностями, скорость образования MoO_3 увеличивается. При этом триоксид молибдена вызывает абразивный износ поверхностей металлов.

При взаимодействии MoS_2 с кислородом воздуха, помимо MoO_3 , происходит образование диоксида серы, из которого в дальнейшем при контакте с влагой образуется серная кислота (H_2SO_4), вызывающая коррозионное поражение металла.

Оценкой защитной способности смазочных материалов, содержащих наполнители, часто пренебрегают, хотя эта проблема заслуживает внимания. На практике не редки случаи, когда даже незначительные коррозионные повреждения металла приводят к повышенному износу трибосопряжений механизмов и машин, вызывают нарушение режимов их надежной эксплуатации.

Установлено, что дисульфид молибдена, присутствующий в смазочных композициях, часто способствует коррозии металла. Причем во всех случаях пленки из MoS_2 как в порошкообразном виде, так и в маслах и смазках усиливают химическую и электрохимическую коррозию металлов.

В данной работе предложен способ понижения химической активности дисульфида молибдена за счет снижения его поверхностной энергии путем наномодифицирования ПФКК. Смещение слоев в наномодифицированном MoS_2 по основным плоскостям происходит не в результате сдвига, а за счет разрыва межслойных связей.

3.6. Рекомендации по применению наномодифицированных твердых смазочных покрытий

Твердые смазки чрезвычайно стабильны в напряженных условиях эксплуатации, стойки к воздействиям высоких и низких (криогенных) температур, ядерной радиации, высокого вакуума, больших удельных давлений, агрессивных сред.

Твердые смазки обычно используют в тех случаях, когда применение смазочных масел и консистентных смазок неэффективно. Они нередко могут обеспечивать работу машин и механизмов в течение всего срока их использования, не боятся работать в контакте с загрязнениями и сами не загрязняют детали механизмов, что особенно важно при уборке и переработке сельскохозяйственной продукции.

Под твердыми смазками (ТС) подразумеваются материалы, которые обеспечивают смазывание двух сухих трущихся поверхностей. В их ассортимент входят: порошкообразные материалы, твердые сма-

зочные покрытия с полимерными связующими, антифрикционные пластики, мягкие металлы, химические и гальванические покрытия и т. д.

Широкое применение в качестве твердых смазок нашли дисульфид молибдена и графит, используемые как в виде порошков, так и в сочетании со связующими.

При сопоставлении эффективности графита и MoS_2 в качестве твердых смазок прослеживаются общность и различия в характере их действия. При определенных условиях дисульфид молибдена легко окисляется до триоксида молибдена MoO_3 , являющегося абразивом. Продуктами окисления, помимо MoO_3 , являются SO_2 и SO_3 , представляющие собой коррозионноопасные агенты. В отличие от MoS_2 графит более инертен к окислительной среде.

По смазывающей способности MoS_2 превосходит графит. Так, при натирании на металлическую поверхность коэффициент трения порошкообразного MoS_2 составляет 0,05...0,095, графита – 0,11...0,19.

Повысить смазывающую способность и понизить химическую активность MoS_2 и графита представляется возможным, покрыв частицы порошка оболочкой бифункциональных поверхностно-активных молекул (ПАМ) размером 4...8 нм (рисунок 5).

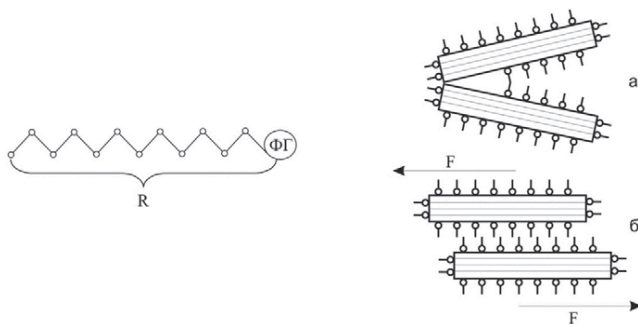


Рисунок 5 – Структура бифункциональной поверхностно-активной молекулы; механизмы разрыва межмолекулярных связей между слоями ТС:

R – перфторированный радикал $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n$, $n = 8 \dots 30$;
 FG – функциональная группа ($-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{CF}_2\text{COFi}$ и др.)

Повышение смазывающего действия наномодифицированных порошков MoS_2 и графита объясняется эффектом Ребиндера, заключающегося в том, что адсорбированные ПАМ понижают поверхностную энергию частиц, облегчая разрыв межмолекулярных связей между слоями и уменьшая работу образования новой поверхности.

Контрольные вопросы

1. Какие добавки необходимы для получения высокоэффективной консистентной смазки?
2. Опишите технологию приготовления смазок.
3. Что относят к пористым материалам?
4. Какое вещество по смазочному действию занимает первое место среди антифрикционных наполнителей?
5. Какую структуру имеет дисульфид молибдена?
6. Для каких целей используют консистентные смазки?

ГЛАВА 4 СПЕЦИАЛЬНЫЕ ЖИДКОСТИ

4.1. Смазочно-охлаждающие жидкости

В современном машиностроении применяется большое количество различных смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ). Чаще всего СОЖ применяется с целью уменьшения износа режущего инструмента, снижения температуры в зоне резания, и в результате применение СОЖ позволяет повысить производительность труда путем интенсификации режимов резания.

Использование в процессе механической обработки СОЖ значительно влияет на качество обработанной поверхности, в частности, на шероховатость, глубину наклепанного слоя, степень его деформации и, следовательно, его механические свойства.

Шероховатость обработанной поверхности главным образом зависит от типа обработки, так как шероховатость формируется режущим инструментом и является следом режущего клина на поверхности детали. При механической обработке форма, направление и величина микронеровностей зависит от многих факторов, например, режимов резания, жесткости технологической системы, схемы обработки, применяемой технологической среды. Известно, например, что при точении низкоуглеродистых сталей на низких скоростях резания (менее 50 м/мин), при прочих равных условиях, шероховатость достигает максимального значения ввиду сильного наростообразования на режущей кромке резца.

Таким образом, можно утверждать, что применяемые СОЖ должны влиять на широкий спектр параметров в процессе механической обработки. Помимо указанных выше параметров, СОЖ должна препятствовать наростообразованию на кромке режущего инструмента, а также повышать коррозионную стойкость деталей, т. е. СОЖ должны содержать ингибиторы коррозии и оказывать комплексное действие на обрабатываемую поверхность, что особенно актуально при межоперационной защите изделий.

4.1.1. Рекомендации по уходу за СОЖ

В настоящее время от металлообрабатывающей отрасли требуют продукцию все более высокого качества. Она должна отвечать высоким международным стандартам. При этом не последнюю роль играют требования экономичности и экологичности производства.

А в связи с тем, что мы говорим о металлообрабатывающей промышленности, нельзя забывать о таком важном элементе технологии, как смазочно-охлаждающие жидкости. Естественно, что для получения наилучшего результата обработки, достижения самых строгих стандартов и норм, экономии энергии и продления эксплуатационного ресурса оборудования, во всех этих процессах необходимо использовать высококачественные смазочные материалы. Однако, даже приобретая высококачественные СОЖ, потребитель не всегда получает желаемый результат. Причина этого – неправильное хранение или эксплуатация СОЖ.

4.1.2. Виды СОЖ

Основным смазочным материалом, влияющим на качество металлообработки, является смазочно-охлаждающая жидкость.

В качестве СОЖ могут применяться чистые масла, эмульсионные композиции на основе минерального масла и пакета эмульгаторов, концентраты, имеющие эфирно-масляную основу и, наконец, полностью синтетические полимерные и гликолевые продукты, дающие при смешении с водой истинный раствор.

Масляные

Не содержат воду, полностью состоят из масел и присадок. В основе – минеральные или синтетические масла, реже – растительные.

Образуют прочную смазывающую плёнку, хорошо работают в условиях высоких нагрузок.

При этом хуже охлаждают, могут дымиться при высоких температурах и вызывать сложности при очистке деталей после обработки.

Такие СОЖ используют при операциях, где в первую очередь важна защита инструмента от износа.

Водосмешиваемые

Перед применением разбавляются водой и образуют эмульсию.

В зависимости от содержания масла водосмешиваемые СОЖ разделяют на следующие виды:

Эмульсионные – содержат до 90 % воды и эмульгированное масло, образуют белую или молочную эмульсию.

Полусинтетические – содержат меньше масла, чем эмульсионные, и дают более прозрачную смесь, подходят для смешанных режимов обработки.

Синтетические – не содержат масла вообще, представляют собой водные растворы с активными добавками. Хорошо охлаждают и очищают, но слабее смазывают.

Все эти жидкости не могут работать полностью автономно, и нуждаются как в правильном приготовлении, так и в уходе при эксплуатации. При пренебрежении правилами обращения с СОЖ и отсутствии контроля, период использования технологической жидкости может составлять менее 1 недели, в то время как при наличии мониторинга и технического сервиса, жидкости могут эксплуатироваться в оборудовании больше года (а в централизованных системах и несколько лет) без необходимости замены.

4.1.3. Приготовление водосмешиваемых СОЖ

Обычно рабочие растворы и эмульсии смазочно-охлаждающих жидкостей готовятся посредством смешения концентратов с водой.

(ВАЖНО! Смешение производится путем добавления концентрата в воду, а не наоборот!!!)

Пакеты эмульгаторов, входящие в состав некоторых рецептур, способны стабилизировать не только эмульсии типа «масло в воде» (прямая эмульсия), но и эмульсии типа «вода в масле» (обратная эмульсия). Соответственно, при добавлении воды в концентрат, может произойти образование крайне не желательной эмульсии второго типа, что часто сопровождается гелеобразованием и появлением труднорастворимых сгустков.

4.1.4. Правила приготовления эмульсии

1. Использовать только чистые специализированные емкости.
2. Как уже было сказано выше, концентрат всегда добавляется в воду, а не наоборот.

3. Приветствуется использование модулей автоматического смешения. Большинство дозаторов, устанавливаемых на емкость с концентратом, подключается к системе водоснабжения. За счет автоматического смешивания воды с концентратом в специальном отсеке дозатора образуется рабочая эмульсия, поступающая в приемную емкость оборудования. Помимо значительной экономии цехового пространства, данная технология позволяет отказаться от использования промежуточных емкостей, которые ввиду отсутствия тщательной очистки зачастую являются источниками биологического поражения. Таким образом, уровень чистоты жидкости, получаемой с помощью автоматического дозатора, обычно значительно выше, соответственно, и работать в оборудовании такая СОЖ будет значительно дольше.

4. Водоподготовка. Для обеспечения уверенности в правильной работе продукта, корректного подбора и длительной эксплуатации последнего необходимо знать состав воды, на которой продукт будет приготовлен, и своевременно скорректировать его при необходимости. Одним из важнейших показателей качества воды является ее жесткость. Если жесткость выше рекомендуемой, то следует скорректировать ее в меньшую сторону при помощи водоподготовки. Если жесткость слишком низкая, то следует довести ее до требуемого уровня при помощи добавления солей кальция и магния. Другой наименее важный параметр, который необходимо учитывать – это механическая чистота воды. При отсутствии системы фильтрации и большом количестве механических загрязнений возможно значительное снижение эксплуатационного ресурса жидкости (требования к воде представлены в таблице 16).

Таблица 16 – Минимальные требования к воде, используемой при приготовлении эмульсии

Показатель	Минимум	Максимум
рН	5,5	8
Проводимость, сим/см	1000	
Общая жесткость, мг экв/л	2	10
Бактериальное поражение, баллы		≤ 4
Нитраты, мг/л		≤ 50
Нитриты, мг/л		≤ 20
Хлориды, мг/л		≤ 100
Сульфаты, мг/л		≤ 100
Сухой остаток, мг/л		≤ 100
Нерастворимые загрязнения, г/л		≤ 0,1

4.1.5. Наиболее значимые проблемы в эксплуатации СОЖ

Даже при правильном приготовлении и подборе СОЖ, при корректной работе циркуляционной системы возможно появление определенных проблем, причины которых могут крыться как в режимах работы обрабатывающих центров, так и в физико-химических изменениях, происходящих со смазочно-охлаждающей жидкостью в процессе эксплуатации.

Далее описаны наиболее часто встречающиеся проблемы, указаны их причины и обозначены методы их устранения.

Биопоражение

Биопоражение является одной из самых серьезных проблем в эксплуатации смазочно-охлаждающих жидкостей. Биопоражение не только приводит к ухудшению или полной потере свойств СОЖ, но и влечет за собой образование биопленок, которые засоряют оборудование, препятствуя его нормальной работе. В процессе эксплуатации все СОЖ поражаются аэробными бактериями, т. е. бактериями, которые для своей жизнедеятельности нуждаются в кислороде. Эти бактерии не представляют значительной опасности ни для персонала, ни для самой технологической жидкости. Но если поступления кислорода в СОЖ не происходит (например, при длительном простое во время выходных дней), происходит размножение анаэробных бактерий, которые питаются нитратами, нитритами, сульфатами и сульфонатами, насыщая СОЖ продуктами метаболизма: бактерии выделяют кислоты, которые нейтрализуют щелочные компоненты СОЖ, сни-

жают эффективность противокоррозионных присадок и вызывают падение pH. В конечном итоге, при значительном падении pH происходит деактивация эмульгаторов, что вызывает расслоение эмульсии.

Основные признаки биозаражения:

- неприятный запах;
- потемнение эмульсии;
- снижение запаса щелочности;
- снижение pH;
- появление слоя масла на поверхности.

При появлении одного из этих признаков необходимо срочно провести анализ биопоражения.

Наиболее достоверно биологическое поражение анализируется при помощи погружных слайдов (дип-слайдов) с питательной средой.

Для определения биопоражения слайды погружают в эмульсию, после чего помещаются в пластиковый контейнер и выдерживаются в темном помещении в течение 48...72 ч при температуре около 37 °С. Оценка уровня поражения осуществляется визуально.

Следует отметить, что требующими коррекции считаются следующие значения:

- 10^3 КОЕ/мл для бактерий;
- 10^2 КОЕ/мл для дрожжевых грибов;
- 1 балл для плесневых грибов.

В то же время, если количество бактерий и грибов превышает некий пороговый уровень, то считается, что проводить коррекцию не имеет смысла и более целесообразно полностью сливать жидкость и проводить очистку системы.

Пороговые значения биологического фона:

- > 10^5 КОЕ/мл для бактерий;
- > 10^4 КОЕ/мл для дрожжевых грибов;
- > 2 баллов для плесневых грибов.

Если подтвердился существенный уровень биопоражения, то необходимо:

1. Увеличить кратность циркуляции СОЖ.
2. Ввести в эмульсию СОЖ биоциды (или фунгициды).

Добавки выбираются исходя из типа бактерий, грибов и их количества в 1 мл эмульсии. В большинстве случаев введение биоцида

по специально подобранной схеме позволяет остановить размножение микроорганизмов и уничтожить большую их часть.

3. После введения биоцида рекомендуется восстановить свойства эмульсии, добавив щелочной буфер, который поднимет pH среды. В качестве простейшей щелочной добавки иногда используется гидроксид натрия или калия. Более сложные сервисные продукты включают в себя определенный набор аминов, способных не только влиять на pH среды, но и выступать в виде эмульгаторов для увеличения стабильности эмульсии.

4. При невозможности коррекции из-за слишком высокого биопоражения необходимо провести полную замену жидкости, включающую в себя промывку системы специальным системным очистителем, механическое удаление сформировавшихся биопленок, очистку скрытых полостей и введение биоцидных агентов.

Пенообразование

Данная проблема особенно критична, если повышенный уровень пены наблюдается в современной системе, снабженной датчиками уровня. В некоторых случаях пенообразование может полностью остановить производственный процесс, делая невозможной эксплуатацию оборудования.

Причин пенообразования может быть несколько.

Физические:

1. Высокая кратность циркуляции. Растворенные газы не успевают удаляться из СОЖ.

2. Засор фильтра перед насосом. Пенообразование имеет кавитационный характер из-за скачков давления.

3. Неправильная регулировка форсунок в станке, не оптимизирован поток СОЖ в приемной емкости.

4. Слишком высокая подача СОЖ в зоне резания. Не отрегулирована задвижка на линии подачи.

Химические:

1. Жесткость водной среды.

Даже если для приготовления СОЖ была использована вода нормальной жесткости, в процессе металлообработки всегда присутствует дисбаланс между уносом компонентов со стружкой и испарением. В процессе уноса, концентрация компонентов и растворенных веществ падает, а в процессе испарения воды увеличивается. В некотором оборудовании за счет интенсивного испарения и постоянных

доливок в системе растет количество солей, что приводит к увеличению жесткости. Иногда, если разбавление производят умягченной или деминерализованной водой, может возникать обратная ситуация, и жесткость начинает падать.

Таким образом, если после измерения жесткости установлено, что ее значение слишком низкое, то, скорее всего, это и является причиной пенообразования. В таком случае необходимо добавить солей кальция и магния, чтобы довести жесткость до 5...9 мг экв/л. Наиболее оптимальным является добавление ацетатов кальция и магния, так как ацетат-ион не так подвижен, как хлорид- или сульфат-ион, и поэтому не оказывает значительного влияния на электропроводность среды, а соответственно, практически не стимулирует протекание коррозии. Сульфаты и хлориды также могут применяться для увеличения жесткости, но следует принимать во внимание возможное ухудшение противокоррозионных свойств рабочей жидкости.

2. Уровень биопоражения.

В процессе жизнедеятельности микроорганизмы могут выделять органические соединения, способствующие пенообразованию. При обнаружении повышенного биофона эмульсии необходимо перейти к устранению биопоражения.

3. Наличие значительного количества постороннего масла.

Некоторые масла, попадающие из оборудования в смазочно-охлаждающую жидкость, могут иметь в своем составе значительное количество поверхностно-активных веществ, способствующих пенообразованию. Так, например, гидравлические масла класса HLPD содержат моюще-детергентные присадки, способные в водных средах стабилизировать образующуюся пену. В гидросистемах некоторых станков возможны утечки гидравлических масел, приводящие к попаданию масла в СОЖ. При обнаружении подобных утечек необходимо предпринять все усилия по их устранению. Без этого любые действия, направленные на снижение пенообразования, будут иметь кратковременный эффект.

4. Если предпринятые действия по-прежнему не принесли результата, то можно предпринять попытку снижения пенообразования посредством введения силиконовых пеногасителей. К данному виду пеногасителей обычно относятся метилорганосилоксановые соединения, нарушающие целостность плотных пленок пенных пузырьков и разрушающие их механически.

Эти вещества очень эффективны и результат их применения становится заметен моментально после введения продукта. Однако стоит помнить, что действие силиконовых добавок непродолжительно, и спустя некоторое время повышенное пенообразование может появиться вновь. Стоит также соблюдать особую осторожность при введении силиконовых пеногасителей, если после обработки деталь про следует на операцию окраски. Органические соединения кремния могут прочно сорбироваться на поверхности металла, и при окраске нарушать адгезию лакокрасочного покрытия к стали. Поэтому при применении значительных концентраций – органосилоксановых пеногасителей необходимо обращать особенное внимание на качество последующей промывки детали.

Высокое содержание нитратов/нитритов

Концентрацию нитритов и нитратов необходимо контролировать и при превышении допустимых пределов осуществлять замену жидкости, поскольку превышение их допустимых норм наносит вред человеку. Мы рекомендуем проводить полную замену жидкости при превышении содержания нитратов и нитритов выше 100 и 50 мг/л, соответственно.

Отклонения в pH

pH – это один из основных показателей, который следует контролировать, наряду с концентрацией, по возможности ежедневно. Водосмешиваемые СОЖ, как правило, имеют pH в диапазоне 8,5...10,5. Рамки, в которых должно находиться значение pH, задаются воздействием трех основных факторов:

1. Безопасность для человека.
2. Защита от коррозии.
3. Предупреждение роста бактерий.

Для определения pH используется электрохимический метод, например, согласно DIN 51369. Для оперативного контроля может использоваться точноградуированная индикаторная бумага. Однако pH водосмешиваемых СОЖ может меняться в процессе эксплуатации. Это может быть вызвано, например, поглощением углекислого газа из воздуха, химическими реакциями с обрабатываемым металлом, попаданием в СОЖ кислотных или щелочных жидкостей, продуктами жизнедеятельности бактерий. Есть ярко выраженная зависимость между значением pH и уровнем бактериального поражения СОЖ.

Падение уровня pH может приводить к коррозии заготовки или станка.

В случае снижения pH мы рекомендуем корректировать его введением щелочных добавок, таких как амины или сильные основания (гидроксид натрия). pH также может быть скорректирован увеличением концентрации СОЖ, что особенно актуально в случае, если изначально концентрация была ниже рекомендованного уровня.

Коррозионное действие

Проблема с коррозией чаще всего не является самостоятельной, а выступает в качестве следствия какой-либо другой более ранней проблемы. Обычно это либо низкая концентрация СОЖ, либо низкий уровень pH, либо истощение противокоррозионных присадок. Таким образом, при должном мониторинге ключевых параметров СОЖ обычно удастся избежать возникновения коррозии. В противном случае возможна коррекция противокоррозионных свойств с помощью введения специальных присадок-пассиваторов.

Как выявить причину коррозии?

1. Исключить технологические причины: атмосфера цеха, температурный режим, слишком длительное межоперационное хранение.

2. Проверить pH.

3. Проверить биопоражение.

4. Проверить концентрацию.

5. Проверить проводимость.

Способы устранения биопоражения и нормализации pH указаны выше.

В отношении проводимости при ее значительном увеличении, наиболее оптимальным является замена жидкости. Ведь высокое содержание солей может привести не только к коррозии, но и к нарушению коллоидной стабильности эмульсии, и ее последующему расслоению. Если все эти параметры находятся в норме, то коррозия может быть ограничена или предотвращена с помощью введения специальных веществ – ингибиторов. Хороший эффект дает и увеличение концентрации СОЖ.

Для оценки коррозионного воздействия применяются следующие методы испытаний:

1. Тест Герберта (токарная стальная стружка на чугунной пластине) для черных металлов (DIN 51360-1).
2. Тест «стружка – фильтр» (чугунная стружка на фильтровальной бумаге) для черных металлов (DIN 51360-2).
3. Испытание на медной пластине для цветных металлов (DINENISO 2160).
4. Тест на чугунной пластинке (ГОСТ 6243 р.2).

4.1.6. Краткое описание проблем и путей их решения

Эффективная эксплуатация смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ) в металлообрабатывающей промышленности сопряжена с рядом проблем, требующих комплексного подхода к их решению. Наиболее распространенными и значимыми являются: отложения в системе циркуляции и на заготовках, коррозия СОЖ, нестабильность СОЖ, воздействие СОЖ на кожные покровы, пенообразование СОЖ.

Формирование отложений в системе циркуляции и на поверхностях обрабатываемых деталей является значительной проблемой, снижающей эффективность СОЖ и приводящей к ухудшению качества обрабатываемых поверхностей. Отложения могут состоять из различных компонентов, включая металлические стружки, продукты разложения СОЖ, а также бактериальную биомассу. Накопление отложений в системе циркуляции приводит к уменьшению пропускной способности трубопроводов, ухудшению теплоотвода и, как следствие, к перегреву инструмента и обрабатываемой детали. Наличие отложений на заготовках препятствует адгезии защитных покрытий и ухудшает качество финишной обработки.

На рисунке 6 представлена схема, которая объясняет, почему могут возникать отложения в системе циркуляции охлаждающей жидкости (СОЖ) и на заготовках, а также как с этим бороться. Схема разделена на три части, каждая из которых описывает разные типы отложений и способы их устранения.



**Рисунок 6 – Причины отложения
в системе циркуляции и на заготовках**

Коррозия компонентов СОЖ и оборудования, используемого для их циркуляции и хранения, является серьезной проблемой, ведущей к сокращению срока службы оборудования и увеличению затрат на его обслуживание. Коррозионные процессы могут быть вызваны различными факторами, включая низкий pH СОЖ, наличие хлоридов и сульфатов, а также бактериальную активность. Коррозия металлов, контактирующих с СОЖ, может приводить к образованию нежелательных отложений в системе циркуляции и ухудшению стабильности СОЖ (рисунок 7).

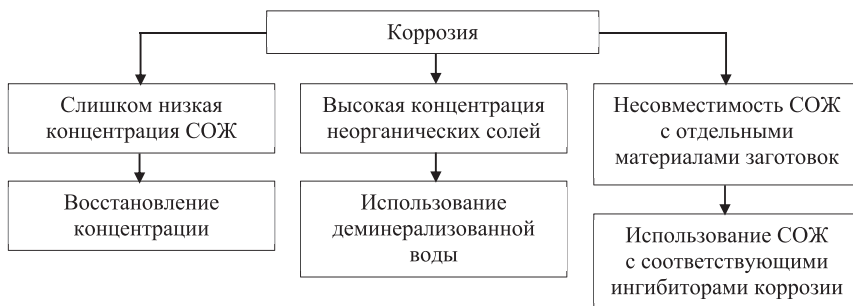


Рисунок 7 – Причины возникновения коррозии

Для предотвращения коррозии в СОЖ добавляют ингибиторы коррозии, которые образуют защитную пленку на поверхности металла, предотвращая его взаимодействие с агрессивными компонентами СОЖ. Выбор ингибитора коррозии должен соответствовать типу металла, используемого в системе циркуляции, и составу СОЖ.

Нестабильность СОЖ проявляется в изменении ее физико-химических свойств со временем, что приводит к ухудшению ее эксплуатационных характеристик. Факторы, способствующие нестабильности СОЖ, включают: изменение концентрации компонентов СОЖ, загрязнение СОЖ, разложение компонентов СОЖ под воздействием температуры и микроорганизмов (рисунок 8). Нестабильность СОЖ может проявляться в изменении pH, увеличении вязкости, расслоении эмульсии и образовании осадка.

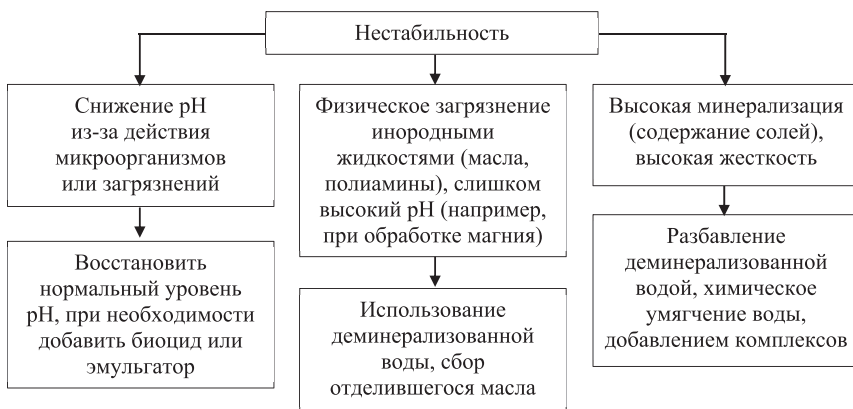


Рисунок 8 – Причины нестабильности СОЖ

Регулярный контроль и корректировка состава СОЖ являются необходимыми мерами для поддержания ее стабильности и обеспечения ее эффективной работы.

Воздействие СОЖ на кожные покровы рабочих является серьезной проблемой, приводящей к развитию профессиональных заболеваний, таких как дерматиты и экземы. Компоненты СОЖ, такие как антимикробные добавки, эмульгаторы и консерванты, могут вызывать раздражение и аллергические реакции на коже (рисунок 9).

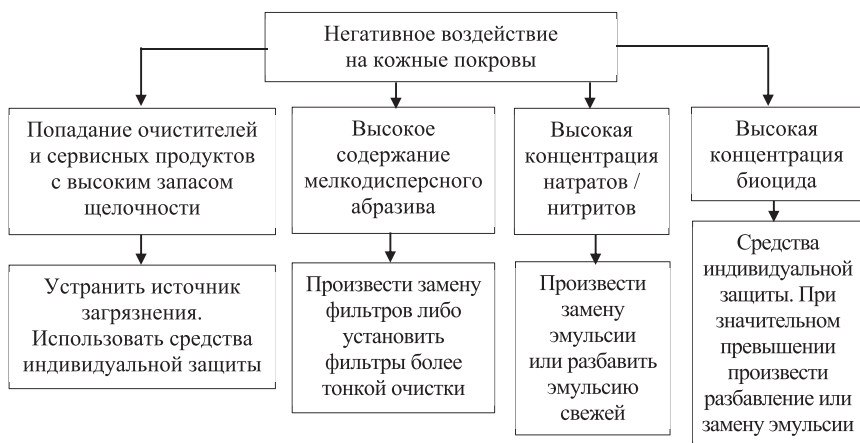


Рисунок 9 – Негативное воздействие на кожные покровы

Риск развития кожных заболеваний при контакте с СОЖ можно снизить путем использования защитных средств, таких как перчатки и защитные кремы, а также путем обеспечения хорошей вентиляции в рабочей зоне.

Пенообразование СОЖ – это нежелательное явление, приводящее к уменьшению эффективности СОЖ и затрудняющее ее подачу в зону резания. Пена может образовываться из-за наличия в СОЖ поверхностно-активных веществ, загрязнения СОЖ маслом и воздухом, а также из-за высокой скорости циркуляции СОЖ (рисунок 10).



Рисунок 10 – Причины пенообразования

Для подавления пенообразования в СОЖ добавляют антипенные добавки, которые разрушают пенные пузырьки и предотвращают их образование.

На рисунке 11 представлена схема, которая объясняет причины появления неприятного запаха в смазочно-охлаждающих жидкостях (СОЖ) и методы борьбы с этим явлением. Неприятный запах может возникнуть по разным причинам.

Первая причина – это когда в системе накапливаются загрязнения, что может привести к росту микроорганизмов. Чтобы этого избежать, нужно проверить и отрегулировать систему очистки СОЖ.

Вторая причина – это когда в СОЖ попадают очистители или сервисные продукты, а также когда аэрация (насыщение воздухом) недостаточна из-за длительного простоя. Чтобы решить эту проблему, нужно подобрать совместимые с СОЖ сервисные продукты, провести дополнительную рециркуляцию и отделить стороннее масло.



Рисунок 11 – Причины возникновения коррозии

Третья причина – это когда происходит биопоражение, связанное с другими причинами. В этом случае нужно добавить биоцид и щелочной буфер для восстановления pH.

В заключение следует отметить, что эффективное управление СОЖ требует комплексного подхода, включающего: выбор подходящей СОЖ, регулярный контроль и корректировку ее состава, использование защитных средств, а также осуществление мероприятий по очистке системы циркуляции и удалению отходов СОЖ.

4.2. Тормозные жидкости

Тормозные жидкости, находящиеся в гидроприводе тормозной системы автомобилей, передают энергию исполнительным механизмам.

Рабочее давление в гидроприводе тормозов достигает 10 МПа и более. Развиваемое давление передается на поршни колесных цилиндров, которые прижимают тормозные накладки к тормозным дискам или барабанам. При торможении кинетическая энергия при трении превращается в тепловую. Освобождаемое при этом количество теплоты зависит от массы и скорости автомобиля. При экстренных торможениях автомобиля температура в тормозах и гигроскопичность жидкости приводят к ее обводнению и преждевременному старению. В этих условиях жидкость может отрицательно влиять на резиновые

манжетные уплотнения тормозных цилиндров, вызывать коррозию металлических деталей. Но наибольшую опасность для работы тормозов представляет образование в жидкости пузырьков газа и пара. Это происходит при высоких температурных режимах эксплуатации из-за низкой температуры кипения самой жидкости, а также при наличии в ней воды. При нажатии на педаль тормоза пузырьки газа сжимаются, и так как объем главного тормозного цилиндра невелик (5...15 мл), даже при сильном нажатии может не произойти роста необходимого тормозного давления, т. е. торможение не происходит из-за наличия в системе паровых пробок. Надежная работа тормозной системы – необходимое условие безопасной эксплуатации автомобиля. Тормозная жидкость, являясь ее функциональным элементом, должна отвечать определенным техническим требованиям.

Требования к тормозным жидкостям

Температура кипения. Это важнейший показатель, определяющий предельно допустимую рабочую температуру гидропривода тормозов. Температура кипения большей части современных тормозных жидкостей в процессе эксплуатации снижается из-за их высокой гигроскопичности. Это происходит в результате попадания воды, главным образом за счет конденсации из воздуха. Поэтому, наряду с температурой кипения «сухой» тормозной жидкости, определяют температуру кипения «увлажненной» жидкости, содержащей 3,5 % воды.

Температура кипения «увлажненной» жидкости косвенно характеризует температуру, при которой жидкость будет «закипать» через 1,5...2 года ее работы в гидроприводе тормозов автомобиля. Для обеспечения надежности работы тормозов необходимо, чтобы рабочая температура жидкости в гидроприводе была выше, чем в тормозной системе.

Многолетние эксплуатационные наблюдения показывают, что температура жидкости в гидроприводе тормозов грузовых автомобилей обычно не превышает 100 °С. В условиях интенсивного торможения, например, на горных дорогах, температура может подняться до 120 °С и более.

Температура жидкости в легковых автомобилях с дисковыми тормозами при движении по магистральным автострадам составляет 60...70 °С, в городских условиях достигает 80...100 °С, на горных дорогах – 100...120 °С, а в экстремальных ситуациях (при высоких ско-

ростях движения, высокой температуре воздуха и интенсивном торможении) – до 150 °С. В некоторых случаях (спецмашины, спортивные автомобили и т. д.) температура жидкости может превышать указанные значения.

Следует подчеркнуть, что начало образования паровой фазы тормозных жидкостей при нагреве, а следовательно, и паровых пробок в гидроприводе тормозов, происходит при температуре на 20...25 °С ниже температуры кипения жидкости. Это обстоятельство принимается во внимание при установлении показателей качества тормозных жидкостей.

Согласно требованиям международных стандартов, температура кипения «сухой» и «увлажненной» тормозной жидкости должна иметь значения, соответственно, не менее 205 и 140 °С для автомобилей при обычных условиях их эксплуатации и не менее 230 и 155 °С – для автомобилей, эксплуатирующихся на режимах с повышенными скоростями или с частыми и интенсивными торможениями, например, на горных дорогах. Следует иметь в виду, что на автомобиле, остановившемся после интенсивных торможений, температура жидкости может некоторое время повышаться за счет теплоты тормозных колодок, так как их охлаждение прекращается из-за отсутствия встречного потока воздуха.

Вязкостно-температурные свойства. Процесс торможения обычно длится несколько секунд, а в экстренных условиях – доли секунды. Поэтому необходимо, чтобы сила, прилагаемая водителем к педали тормоза, с помощью рабочей жидкости быстро передавалась на колесные тормоза. Для этого жидкость должна обладать необходимой текучестью, которая определяется максимально допустимой вязкостью при температуре –40 °С: не более 1500 мм²/с для жидкостей общего назначения и не более 1800 мм²/с – для высокотемпературных жидкостей. Жидкости в автомобилях, эксплуатируемых в северных районах, должны иметь вязкость не более 1500 мм²/с при температуре –55 °С. Вязкость при температуре +50 °С должна быть не менее 5,0 мм²/с.

Антикоррозионные свойства. В гидроприводе тормозов детали из различных металлов соединяются между собой, что создает условия для возникновения электрохимической коррозии. Для ее предотвращения жидкости должны содержать ингибиторы коррозии.

Эффективность ингибиторов коррозии оценивается по изменению массы и состоянию поверхности пластин из стали, чугуна, белой жести, алюминия, латуни, меди после их выдерживания в тормозной жидкости, содержащей 3,5 % воды, в течение 120 ч при 100 °С.

Совместимость с резиновыми уплотнениями. Герметичность тормозной системы достигается путем использования резиновых уплотнительных манжет.

В результате небольшого набухания манжет под воздействием тормозной жидкости их уплотнительные кромки плотно прилегают к стенкам цилиндров.

Однако излишнее набухание манжет недопустимо, так как может произойти их разрушение при перемещении поршней, а чрезмерное уплотнение манжет может вызвать утечку жидкости из тормозной системы.

Чтобы определить, как манжеты проявят себя в эксплуатации, проводят испытание на набухание резины. Для этого манжеты или образцы резины, из которой выполнены манжеты, выдерживают в тормозной жидкости при температурах 70 и 120 °С. После этого определяют изменение объема, твердость и диаметр манжет.

Смазывающие свойства. Влияние жидкости на износ рабочих поверхностей тормозных поршней, цилиндров, манжетных уплотнений зависит от ее смазывающих свойств, которые проверяются при стендовых испытаниях, имитирующих работу гидропривода тормозов в тяжелых условиях эксплуатации.

Стабильность при высоких и низких температурах. Тормозные жидкости должны сохранять исходные показатели в интервале рабочих температур от –50 до +150 °С. При хранении и применении они должны противостоять окислению и расслаиванию, образованию осадков и отложений на деталях гидропривода тормозов.

Качество тормозных жидкостей оценивается по результатам лабораторных, стендовых и эксплуатационных испытаний.

4.2.1. Ассортимент и эксплуатационные свойства тормозных жидкостей

В настоящее время выпускаются следующие марки тормозных жидкостей (в таблице 17 приведены показатели основных марок тормозных жидкостей):

Жидкость БСК – смесь 50 % бутилового спирта и 50 % касторового масла с добавлением красителя, который придает ей оранжево-красный цвет. БСК обладает хорошими смазывающими свойствами, но неудовлетворительными низкотемпературными свойствами (при понижении температуры касторовое масло выпадает из смеси в виде кристаллов.) Жидкость работоспособна при температуре окружающего воздуха от -20 до $+30$ °С. Кроме того, БСК имеет низкую температуру кипения (115 °С), поэтому она не в состоянии обеспечить надежную работу тормозов автомобилей на режимах с интенсивным движением. В летний период эксплуатации возможно образование паровых пробок. Попадание воды в систему нарушает однородность жидкости и делает ее непригодной к применению. Применяют БСК в гидроприводе тормозов и сцеплений старых моделей автомобилей, за исключением автомобилей ВАЗ.

Жидкость «Нева» изготавливается на основе этилкарбита с добавлением вязкостной и противокоррозионных присадок. Она обеспечивает надежную работу в температурном интервале от $+45$ до -45 °С.

При увлажнении снижается температура кипения и увеличивается вероятность образования паровых пробок, повышается коррозионная агрессивность к металлам. Жидкость применяют всесезонно во всех климатических зонах, кроме районов Крайнего Севера, в гидроприводах тормозов и сцеплениях старых моделей грузовых и легковых автомобилей (кроме ГАЗ-24 выпуска до 1985 года из-за несовместимости с резиновыми уплотнениями гидропривода тормозов). Срок службы – не более одного года.

Жидкость «Томь» изготавливается на основе этилкарбита и борсодержащего полиэфира с добавлением вязкостной и антикоррозионной присадок. Имеет лучшие эксплуатационные свойства, чем «Нева» и более высокую температуру кипения. Работоспособна при температуре окружающего воздуха от -40 до $+45$ °С. Совместима с «Невой» при смешивании в любых соотношениях. Смешение с БСК не допускается. Применяется всесезонно на всех моделях автомобилей, за исключением переднеприводных автомобилей ВАЗ, во всех климатических зонах, за исключением районов Крайнего Севера. Срок службы жидкости «Томь» – 2 года.

Таблица 17 – Характеристика основных марок тормозных жидкостей

Показатель	«Нева»	«Томь»	«Роса», «Роса-3», «РосаДОТ-4»	БСК
	ГОСТ, ТУ			
Внешний вид	ТУ6-01-1163-78	ТУ6-01-1276-82	ТУ25451-004-1088057-94	ТУ6-101533-75
Кинематическая вязкость, мм ² /с, при:	Прозрачная однородная жидкость от светло-желтого до темно-желтого цвета без осадка			Прозрачная однородная жидкость оранжево-красного цвета
✓ 50 °С, не менее	5	5	5	9
✓ 100 °С, не менее	2	2	2	–
✓ –40 °С, не более	1500	1500	1450	2500
Температура кипения, °С, не ниже	195	220	260	115
Температура кипения «увлажненной» жидкости, °С, не ниже	138	155	165	110
Содержание механических примесей, %	7,0...11,5	7,0...11,5	7,5...9,0	≥ 6
Взаимодействие с металлами:				
изменение массы пластинок, мг/см ² , не более:				
✓ белая жель	0,1	0,1	0,1	0,2
✓ сталь 10	0,1	0,1	0,1	0,2
✓ алюминиевый сплав Д-16	0,1	0,1	0,1	0,1

Продолжение таблицы 17

✓ чугун СЧ18	0,1	0,08	0,1	0,2
✓ латунь Л62	0,4	0,1	0,2	0,4
✓ медь М1	0,4	0,2	0,2	0,4
Воздействие на резину, %:				
✓ изменение объема резины марки				
✓ 7-2462 при 70 °С	2...10	2...10	2...10	5...10
✓ то же, марки 51-1524 при 120 °С	2...8	2...10	2...10	—
✓ изменение предела прочности резины марки 51-1524, %, не более	20	18	25	—
Низкотемпературные свойства: Внешний вид после выдержки (6 ч, -50 °С)	Прозрачная жидкость без расслоения и осадка			

Примечание. Жидкости «Нева», «Томь», «Роса» и ее модификации совместимы, их смешивание между собой возможно в любых соотношениях. Смешивание указанных жидкостей с БСК недопустимо.

Жидкости «РосаДОТ-4», «Роса-3», «Роса» изготавливаются на основе борсодержащего полиэфира, содержат антиокислительные и антикоррозионные присадки. Жидкости «Роса» и «Роса-3» отличаются от жидкости «РосаДОТ-4» тем, что они содержат в своем составе различные пластификаторы, из-за отсутствия сырья они практически не выпускаются. Жидкости имеют хорошие высокотемпературные свойства: температура кипения – 260 °С, а температура кипения «увлажненной» жидкости – 165 °С. Это обеспечивает надежную работу тормозной системы при тяжелых эксплуатационных режимах. Жидкости работоспособны при температуре окружающего воздуха от –40 до +45 °С. Применяется в тормозных системах современных грузовых и легковых автомобилей, в том числе и в переднеприводных автомобилях ВАЗ. Совместимы с тормозными жидкостями «Томь» и «Нева». Несовместимы с БСК. Срок службы – 3 года.

Тормозные жидкости, предназначенные для районов Крайнего Севера, в России не вырабатываются. Такая жидкость должна иметь вязкость при –55 °С не менее 1500 мм²/с. Поэтому практикуется разбавление жидкостей «Нева» и «Томь» 18...20 % (масс. %) этилового спирта. Такую смесь возможно применять до температуры окружающего воздуха не менее –60 °С. При этом температура кипения смеси снижается по сравнению с жидкостями «Нева» и «Томь», но при этом ухудшается герметичность резиновых уплотнений. Поэтому по окончании зимнего сезона такую смесь необходимо заменить.

Зарубежными аналогами жидкостей «Нева» и «Томь» являются жидкости, соответствующие международной классификации ДОТ-3, с температурой кипения более 205 °С, а аналогом жидкости «Роса» является жидкость ДОТ-4 с температурой кипения более 230 °С.

BP Brake Fluid DOT4 – тормозная жидкость для систем барабанного, дискового типа и гидравлических систем привода сцепления. Тормозная жидкость смешивается со всеми стандартами SAE и DOT апробированных тормозных жидкостей.

Тормозная жидкость не смешивается с тормозной жидкостью DOT 5 (SBBF) и углеводородными жидкостями типа LHM.

BP Brake Fluid DOT5.1 – тормозная жидкость для систем барабанного, дискового типа и гидравлических систем привода сцепления. Тормозная жидкость обладает высокими показателями равновесной температуры кипения. Тормозная жидкость смешивается со всеми стандартами SAE и DOT апробированных тормозных жидко-

стей. Не смешивается с тормозной жидкостью DOT 5 (SBBF) и углеводородными жидкостями типа LHM.

Airbrake Ice-Free – антифриз для применения в пневматических и воздушных тормозных системах. Обладает эффективными низкотемпературными, антикоррозионными, влагоотталкивающими и смазывающими свойствами, что является важным условием сохранности всех узлов пневматических и воздушных тормозных систем на протяжении длительного срока применения. Не смешивается с водой.

4.3. Амортизаторные жидкости

Для обеспечения гашения колебаний кузова автомобиля устанавливают амортизаторы. Амортизаторы, установленные на автомобилях, смягчают толчки и удары, вызываемые неровностями дороги, повышают плавность движения автомобиля. От работы амортизаторов зависит срок службы автомобиля, допустимая скорость его движения. Амортизаторные жидкости являются «рабочим телом» в гидравлических амортизаторах рычажно-кулачкового и телескопического типа, а также в телескопических стойках.

Работа амортизатора основана на использовании свойства жидкости ее малосжимаемости и способности мгновенной и равномерной передачи нагрузки по всем направлениям. Амортизаторные жидкости должны иметь:

- хорошие смазывающие и антикоррозионные свойства;
- подвижность во всем диапазоне температур от $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $140\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- высокую термоокислительную стабильность, обеспечивающую бесшумную работу до 100 тыс. км пробега;
- обладать хорошими вязкостно-температурными свойствами.

При температуре $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ вязкость не должна превышать $800\text{ мм}^2/\text{с}$.

При увеличении вязкости увеличивается жесткость работы амортизаторов, что может привести к их блокировке.

Амортизаторные жидкости не должны быть склонны к пенообразованию. Увеличение пены увеличивает сжимаемость жидкости. Причиной пенообразования является проникновение воздуха в амортизаторы и ее диспергирование в жидкости в виде мельчайших пу-

зырьков. Кроме того, амортизаторные жидкости должны быть совместимы с резиновыми уплотнителями. Характеристики амортизационных жидкостей представлены в таблице 18.

Таблица 18 – Характеристика амортизационных жидкостей

Показатель	АЖ-12Т	МГП-12 «Славол- АЖ»)	ГРЖ-12
	ГОСТ, ТУ		
	ГОСТ 23008-78	ТУ 38.301- 29-40-97	ТУ 0253- 048- 05767- 924-96
Кинематическая вязкость, мм ² /с, при температуре:			
✓ 40 °С, не менее			16...20
✓ 50 °С, не менее		–12	–
✓ 100 °С, не менее	–12	3,8	3,9
✓ –20 °С, не более	3,6	800	800
✓ –40 °С, не более	–6500	–	–
Температура, °С:	165	140	140
вспышки, не ниже застывания, не выше	–52	–50	–50
Плотность при 20 °С, кг/м ³ , не более	–	917	917
Стабильность противокисления: осадок после окисления, %	Отсутствие	–	–
Кислотное число до (после) окисления, мг КОН/г, не более	0,04(0,1)	–	–
Содержание механических примесей и воды, %	–	Отсутствие	
Испытание на коррозию	Выдерживает		

Амортизаторные жидкости представляют собой маловязкие масла, содержащие следующие присадки: вязкостную, депрессорную, антиокислительную, противоизносную, диспергирующую и антипенную.

Выпускаются несколько марок амортизаторных жидкостей: АЖ-12Т, ГРЖ-12 и МГП-12 (под торговой маркой «Славол-АЖ»).

Амортизаторная жидкость АЖ-12Т – смесь нефтяного масла глубокой селективной очистки из сернистого сырья и полиэтилсилоксановой жидкости с противоизносной и антиокислительной присадками. Применяют в качестве рабочей жидкости в амортизаторах гру-

зовых автомобилей и специальной техники.

Амортизаторная жидкость ГРЖ-12 – смесь очищенных трансформаторного и веретенного дистиллятов с добавлением депрессорной, антиокислительной, противоизносной и антипенной присадок.

Амортизаторная жидкость МГП-12 («Славол-АЖ») разработана взамен жидкости МГП-10 (ОСТ 38.1.54–74). Это маловязкая низко застывающая нефтяная основа, в которую введены депрессорная, диспергирующая, противоизносная, антиокислительная и антипенная присадки. Применяют в качестве рабочей жидкости в телескопических стойках и амортизаторах грузовых и легковых автомобилей. Применяют в амортизаторах и телескопических стойках автомобильной техники.

4.4. Пусковые жидкости

При низкой температуре окружающего воздуха пуск дизельных и карбюраторных двигателей осложняется даже при использовании бензинов с большим числом легких фракций и дизельных топлив с высоким цетановым числом, а также маловязких загущенных масел. Для обеспечения пуска двигателей, в том случае, когда обычные топлива с хорошими низкотемпературными свойствами не могут обеспечить запуск двигателя, широкое применение получили специальные жидкости, с помощью которых облегчается запуск двигателя.

Пусковые жидкости должны иметь:

- хорошую испаряемость при низкой температуре;
- быструю воспламеняемость от искры или самовоспламеняемость от сжатия;
- высокие антикоррозионные и противоизносные свойства;
- низкую температуру застывания;
- стабильность при длительном хранении.

В качестве основного компонента пусковых жидкостей используется этиловый эфир, который обеспечивает самовоспламенение горючей смеси в дизелях при 190...220 °С, а в карбюраторных двигателях позволяет достичь воспламенения очень бедных смесей.

Испытания показали, что применение пусковых жидкостей не увеличивает износ двигателей, но сокращает длительность пуска и повышает надежность работы двигателя.

Для облегчения пуска двигателя в сильные морозы можно ис-

пользовать пусковые жидкости импортного производства (Motor Start, Blitz Start, Starting Fluid). Их основа – эфир с добавками, испаряющийся при низких температурах лучше, чем бензин. Когда состав попадает в цилиндры, воспламенение смеси происходит буквально с первых оборотов коленчатого вала. При этом существенно облегчается работа стартера и аккумулятора, меньше вероятность загрязнения свечей, к тому же специальные присадки в препарате предотвращают задиры деталей цилиндропоршневой группы.

KW5415 Patented Starting Fluid – пусковая жидкость для дизельных и бензиновых двигателей, содержит эфир и пропан, в результате чего в 3–4 раза эффективней обычных составов.

Характеристики пусковых жидкостей представлены в таблице 19.

Таблица 19 – Пусковые жидкости

Показатель	Жидкость для автомобилей			
	карбюраторных	дизельных		
	«Арктика»	Диэтиловый эфир	Жидкость НАМИ	«Холод Д-40»
Цвет	Прозрачный или светло-желтый	Прозрачный или светло-голубой	–	–
Состав (по массе), %:				
• диэтиловый спирт (эфир)	45...60	100	65	58...62
• газовый бензин (петролейный эфир)	38...43	–	–	–
• турбинное масло	1,5...2,5	–	–	9...11
• изолиропилнитрат, (или перекиси, альдегиды)	2...4 (до 10)	–	3	13...17
Противоизносная и противозадирная присадки	До 2	–	–	–
Антиокислительная присадка	До 0,5	–	0,2	–
Минимальная температура надежного пуска без подогрева, °C	–30...–35	–30...–35	–	–

Примечания. Жидкости «Арктика» и НАМИ впрыскиваются во впускной трубопровод с помощью приспособления 5ПП-40 или ДПП-40. Диэтиловый эфир подается в виде 5–8 капель в воздушную трубу при снятом воздухоочистителе в момент проворачивания вала двигателя. «Холод Д-40» впрыскивается в камеру сгорания с помощью специального приспособления.

Пусковые жидкости безвредны для мотора, пригодны как для бензиновых, так и для дизельных двигателей. Однако, если распылить их через штатный воздухозаборник, эффект будет минимальным. Необходимо снять крышку с корпуса воздушного фильтра и распылить препарат прямо в диффузоры карбюратора или во впускной коллектор (на автомобилях с впрыском топлива). Необходимо помнить, что эфир – всего лишь помощник на начальной стадии пуска. Большинство негативных отзывов о пусковых жидкостях надо связывать с неисправностями в системах питания, зажигания, аккумулятора, а не с качеством препарата.

Контрольные вопросы

1. Для каких целей используют СОЖ?
2. Назовите основные виды смазочно-охлаждающих жидкостей.
3. Опишите технологию приготовления водосмешиваемых СОЖ.
4. Перечислите признаки биозаражения СОЖ.
5. Опишите основные причины пенообразования СОЖ.
6. Назовите требования, предъявляемые к тормозным жидкостям.
7. Что относят к эксплуатационным свойствам тормозных жидкостей?
8. Для каких целей используют амортизационные жидкости?

ГЛАВА 5

СПЕЦИАЛЬНЫЕ ЗАЩИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Консервация машин и их составных частей – это защита поверхностей деталей и материалов от коррозии, старения и биологических повреждений путем применения средств временной защиты: рабоче-консервационных и консервационных, горюче-смазочных (ГСМ) и прочих материалов, ингибиторов коррозии (ИК), а также путем восстановления средств постоянной защиты: химических и лакокрасочных покрытий (ЛКП), нанесенных на поверхности деталей при их изготовлении.

Герметизация машин – это изоляция машин (агрегатов, сборочных единиц, деталей) от воздействия внешней среды.

На скорость атмосферной коррозии машин и оборудования оказывает влияние целый ряд факторов. Их подразделяют на внутренние и внешние.

Внутренние факторы коррозии связаны с природой и структурой металла, конструктивными особенностями деталей (сборочных единиц, агрегатов) и т. д.

Внешние факторы определяют условия протекания коррозии под воздействием окружающей воздушной среды. Такой процесс принято называть атмосферной коррозией.

На состояние техники большое влияние оказывают методы хранения.

В зависимости от метода хранения техника может находиться в следующих микроусловиях:

1. ОП, навес.

Для этих условий характерны:

- постоянный обмен воздуха;
- отсутствие зон с длительным застоем воздуха;
- высокие суточные перепады температур с конденсацией влаги;
- солнечная радиация;
- воздействие на технику осадков в виде дождя, снега, тумана.

2. НХ, укрытие.

Для этих условий характерны:

- периодический обмен воздуха (периодическое проветривание);
- наличие зон с застоем воздуха;
- высокие суточные перепады температур с конденсацией влаги;
- длительное контактирование с одним и тем же воздухом.

3. ОХ. Условия в таких помещениях:

- температура воздуха $-5 \dots 20$ °С;
- допустимая относительная влажность – 85 %;
- допустимый суточный перепад температур – не более 12 °С;
- отсутствие конденсации влаги.

Скорость атмосферной коррозии машин связана с климатическими и температурно-влажностными параметрами регионов, со степенью загрязнения атмосферы пылевидными частицами органического и неорганического происхождения, коррозионно-активными газами.

Выбором метода хранения техники можно влиять на степень воздействия КФ, оценкой которой является скорость коррозии. Противокоррозионная защита имеет большое значение для обеспечения работоспособного состояния техники и снижения затрат на ремонт и техническое обслуживание.

Отмеченное во многом определило первенство отечественных ученых в решении многочисленных проблем, связанных с созданием необходимого уровня противокоррозионной защиты сельскохозяйственных машин в процессе их эксплуатации, потребовало всестороннего изучения процессов коррозии, коррозионной усталости и коррозионно-механического износа. Неслучайно для осмысления процессов противокоррозионной защиты техники все большее значение приобретают исследования ученых-коррозионистов.

Для защиты машин и оборудования рекомендована широкая номенклатура защитных материалов, выпускаемых отечественными производителями. Однако на практике существует большой дефицит таких материалов по ряду причин:

- отсутствует научная концепция разработки защитных материалов, в результате чего они обладают низкой эффективностью,

ограничениями в применении и отсутствием полифункциональных свойств;

- значительно снизилась сырьевая база для производства ингибиторов коррозии из-за остановки большого числа химических предприятий;

- прекращен выпуск противокоррозионных материалов крупными нефтеперерабатывающими предприятиями, так как по рентабельности их производство не может конкурировать с прибылью от производства топлив и рабочих масел.

Существуют проблемы с приобретением технических средств для нанесения консервационных материалов любой вязкости и при пониженных температурах окружающей среды.

Основное место в структуре системы обеспечения сохраняемости техники занимают консервационные материалы, такие как консервационные и рабоче-консервационные нефтепродукты и специальные пленочные покрытия, содержащие маслорастворимые ингибиторы коррозии (МИК).

Предложена классификация контактных ИК как поверхностно-активных веществ (ПАВ) с делением их на водорастворимые (ВИК), водомаслорастворимые (ВМИК) и МИК. Ингибиторы всех типов являются ПАВ, которые по олеофильно-гидрофильному или гидрофильно-липофильному балансу и критической концентрации мицеллообразования в полярной (водной) или малополярной (углеводородной) среде делят на пять групп. По механизму действия ВМИК и МИК в углеводородных средах делятся на ИК хемосорбционного типа – доноры или акцепторы электронов, на ИК адсорбционного (экранирующего) типа и на быстродействующие, водовытесняющие вещества.

5.1. Маслорастворимые ингибиторы коррозии

Механизм защитного действия МИК обусловлен влиянием ряда факторов, среди которых основными являются:

- строение и свойства органического соединения;
- характер его взаимодействия с металлической поверхностью;
- состав и специфика контакта коррозионной среды с защищаемым объектом.

Ингибиторы донорного действия

К МИК донорного действия относятся:

- нитрованные масла;
- производившиеся раньше сульфонатные ингибиторы: Консулит-1, Консулит-73, Карбин-3, Сулин;
- ингибиторы серии ВНХ;
- алкилбензосульфонаты Na, Ca, Ba, Pb.

Они использовались как компоненты ПИНС и присадки к моторным и трансмиссионным маслам.

Ингибитор ВНХ-1 (ТУ 6-02-7-110–78) – пастообразное вещество или вязкая жидкость коричневого цвета со слабым специфическим запахом. Температура кипения – 290 °С, температура застывания – менее 8 °С, плотность при 50 °С – 930...950 кг/м³. Хорошо растворяется в этиловом спирте, бензоле, ацетоне, умеренно – в бензине и минеральных маслах. В базовые масла вводят 1...3 % ВНХ-1.

Ингибитор ВНХ-5 (ТУ 6-02-7-128–79) – вязкая жидкость со слабым специфическим запахом, нерастворима в воде. Хорошо растворяется в этиловом спирте, бензоле, диэтиловом эфире, углеводородных растворителях. В товарные масла вводят 1...2 % ВНХ-5. Кумулятивные свойства выражены слабо.

Ингибитор ВНХ-101 (ТУ 6-02-7-152–82) – пастообразное вещество коричневого цвета со слабым специфическим запахом, нерастворимое в воде. Хорошо растворяется в этиловом спирте, углеводородах, в 100 г индустриального масла растворяется 1 г ингибитора. Температура кипения – 230 °С, температура застывания – 35 °С, плотность при 50 °С – 890 кг/м³. В товарные масла вводят 1 % ингибитора.

Ингибиторы серии ВНХ малотоксичны и защищают от коррозии изделия из черных металлов, меди, алюминия и их сплавов.

Ингибиторы акцепторного действия

К МИК акцепторного действия относятся такие ингибиторы, как БМП (алкиларилсульфоамид мочевины), СИМ (сукцинимид мочевины), Карбин-1, Карбин-2 (синтетические сульфонаты), основание Манниха (продукт конденсации алкилфенола, формальдегида, диэтилентриамина и олеиновой кислоты), МСДА-1, МСДА-2, МСДА-11, МСДА-16, МСДА-18, МСДА-20, М-1, М-2 и др.

Ингибиторы серии МСДА (ТУ 6-02-834–78) общей формулы $(C_6H_{11})_2NHC_nH_{2n+1}COOH$, где $n = 10...20$, представляют собой смеси

комплексных солей дициклогексиламина и синтетических жирных кислот (СЖК). Это пастообразные вещества от светло-коричневого до темно-коричневого цвета с плотностью 910...930 кг/м³, температурой плавления 40...50 °С (МСДА-1), 50...60 °С (МСДА-2) и температурой застывания 15...20 и 25...30 °С соответственно. Применяются в виде присадок к минеральным маслам, дизельным топливам в количестве 1...3 % и для консервации металлических изделий из стали, чугуна, алюминия в интервале температур от –20 °С до +50 °С. Не защищают от коррозии изделия из цветных металлов, но и не вызывают их коррозию. Законсервированные изделия заворачивают в парафинированную бумагу. Внутренние полости механизмов герметизируются. Взрывоопасны, токсичны (ПДК_{р.з.} – 1 мг/м³). Ухудшают качество поверхностей, окрашенных нитро- и пентафталевыми эмалями, лаками холодной сушки.

Ингибиторы М-1 и М-2 (ТУ 6-02-1132–78) общей формулы $C_nH_{2n+1}COONHC_6H_{11}NH_2$, где $n = 10...20$, представляют собой соли циклогексиламина и СЖК. По агрегатному состоянию – пастообразные вещества светло-коричневого цвета с плотностью 910...930 кг/м³, температурой плавления 40...50 °С (М-1), 70...80 °С (М-2) и температурой застывания 20 и 55 °С соответственно. М-1 относится к классу ВМИК, поэтому при консервации техники на открытой площадке и в условиях повышенной влажности он переходит в водную фазу, возникающую на границе «защищаемая поверхность – консервант». В базовые масла добавляют 1...3 % М-1 и М-2. Ингибиторы малотоксичны, ПДК_{р.з.} – 10 мг/м³. Так же, как МСДА, ингибиторы серии М не защищают цветные металлы, но и не вызывают их коррозию.

Многократно изучались противокоррозионные свойства алифатических аминов и их производных.

Защитный эффект композиций амидов в индустриальном масле по отношению к стали в 3 %-ном растворе NaCl составляет 85...99 %. Рост углеводородного радикала амидов и увеличение концентрации усиливают загущающий и защитный эффекты этих ПАВ. Кроме того, амиды карбоновых кислот по токсикологическим характеристикам относятся к 4 классу опасности.

Установлено, что аминокпроизводные симм-триазина, содержащие высшие алкильные радикалы, первичные аминогруппы и фрагменты п-аминофенола или 2-аминотиазола, обладают высокими за-

щитными свойствами и могут применяться в качестве эффективных ингибиторов к индустриальным и моторным маслам.

Ингибиторы экранирующего действия

К МИК экранирующего действия относятся:

- соль СЖК фракции C_{10} – C_{12} и мочевины (компонент ПС);
- окисленный петролатум (ИК к маслам, смазкам и ПИНС);
- ланолин (компонент ПИНС);
- выпускавшиеся ранее по ГОСТ 10584–63 ингибиторы МНИ-3 (слабоокисленный петролатум), МНИ-5 (получают экстрагированием кислородсодержащих продуктов легким маслом из МНИ-3) и МНИ-7 – окисленный церезин (ИК в консистентных смазках ПВК, ГОИ-54п);

- сложные эфиры диэтиленгликоля и α -разветвленных СЖК C_5 – C_9 ;

- кислые эфиры двухосновных кислот;
- полиэфиры и др.

Комбинированные ингибиторы

На основании проведенных исследований сформулирован принцип получения комбинированных защитных присадок, консервационных и рабоче-консервационных продуктов, заключающийся в сочетании маслорастворимых ПАВ – ИК донорного, акцепторного и экранирующего действия (КМИК).

Синергический эффект усиления защитных свойств при сочетании анодного и экранирующего ингибиторов был использован при создании продуктов НГ-203, АКОР-1, НГ-204у, анодного и катодного – АКОР-1Б. Сочетание анодного, катодного и экранирующего ингибиторов реализовано в продуктах НГ-108, НГ-207, НГ-210, ИНГА-2 и др.

Антикоррозионная присадка АКОР-1 (ГОСТ 15171–78) изготавливается на основе нитрованных базовых масел марок М-8, М-11, АС-9,5 с добавлением 10 % стеариновой кислоты и последующей нейтрализацией гидроксидом кальция. Присадка представляет собой густую маслянистую жидкость черного цвета, прозрачную в тонком слое. Хорошо совмещается с моторными и трансмиссионными маслами, дизельным топливом. Температура вспышки – не менее 200 °С, температура самовоспламенения – 360 °С. Предельно допустимая концентрация (ПДК_{р.з}) в производственных помещениях – 300 мг/м³.

Высокая зольность (более 3,5 %) существенно сужает область применения АКОР-1, так как это отрицательно сказывается на функциональных свойствах моторных масел.

Применяется в основном для приготовления рабоче-консервационных составов, 5... 10 % добавляют к маслам, 3,5 % – к дизельному топливу. Для наружной консервации техники при хранении в помещениях и под навесом содержание АКОР-1 в свежих и отработанных маслах доводят до 20 %.

Применение присадки как самостоятельной консервационной смазки для наружной консервации возможно лишь в условиях, исключающих прямое попадание атмосферных осадков.

Технология синтеза присадки АКОР-1 разработана на основе исследований Крейна и Шехтера. Процесс получения состоит из следующих стадий: нитрование масла (М-8, М-11) 98 %-ной азотной кислотой, смешение полупродукта с 60 %-ной стеариновой кислотой, нейтрализация смеси оксидом кальция, сушка и центрифугирование полученной присадки.

Защитная присадка АКОР-1Б для приготовления рабоче-консервационного масла содержит (масс. %): сульфат кальция (С-150) – 10...20, сукцинимид мочевины (СИМ) – 5...10, нитрованное масло – до 100.

Присадка КП представляет собой смесь присадок ВНИИ-380, ПМС «Б», ДФ-11, ПМС-200А, СЖК фракции $C_{18}-C_{23}$. Вводится в количестве 5...20 % в моторные и трансмиссионные масла, защищает черные и цветные металлы. Оптимальная концентрация – 20 %. В свою очередь ВНИИ-380 – оксипропилированный алкилфенолят Ва, присадка типа ДФ – диалкилдитиофосфаты металлов.

Ингибиторы МОПЛ-1, НГ-107, НГ-110, НГ-107М, НГ-107Т, НГ-110Н, НГ-110М, НГ-110Т представляют собой замедлители, позволяющие снизить концентрацию добавок в консервантах до 3...5 %. Вводятся в моторные и трансмиссионные масла с целью получения консервационных составов. НГ-107М и НГ-110М обладают более высокими защитными свойствами, чем АКОР-1 и КП. Введение 5 % НГ-110Т не ухудшает основные эксплуатационные свойства трансмиссионных масел и заметно улучшает их защитные свойства. Ингибитор НГ-110Н используется в качестве компонента в различных маслах (моторных – М-8В₁, М-8Г₁, М-6В₁, М-8А, М-10Г₂, М-4₃/6В₁, М-16Г₂, М-10В₂, трансмиссионных – Тап-15В, ТСп-15Р, ТАД-17 и т. д.). До-

бавление ингибитора позволяет получать на базе различных минеральных масел консервационные масла, существенно более эффективные, чем консерванты, содержащие присадки АКОР-1 и КП.

Ингибитор МОПЛ-1 разработан на основе присадки АКОР-1. Предназначен преимущественно для ингибирования битумных композиций, смазок и ПИНС. Значительно превосходит АКОР-1 по уровню функциональных свойств.

На сегодняшний день запатентован способ получения комбинированного ИК «Мифол», представляющего собой продукт конденсации при температуре 180...200 °С кубовых остатков производства фенола и ацетона, СЖК и пентаэритрита в соотношении 1: (3...4): 3 соответственно. Полученный продукт разбавляют минеральным маслом, добавляют среднещелочной сульфат кальция при массовом соотношении 1: (0,8...1,2) и нагревают при температуре 170...190 °С в течение 3...5 ч. Данный ингибитор рекомендуют использовать в качестве консервационных и рабоче-консервационных масел. Недостатком способа является токсичность используемых кубовых остатков от производства фенола и ацетона. Кроме того, непостоянство состава кубовых остатков не позволяет получить ИК со стандартным качеством.

5.2. Водорастворимые ингибиторы

ВИК применяют при ингибировании коррозии металлов в воде и нейтральных водных средах.

Неорганические водорастворимые ингибиторы

Типичным ингибитором-окислителем является нитрит натрия. Он сильно сдвигает потенциал стали в положительную сторону, переводя ее в пассивное состояние. В присутствии нитрита натрия значительно возрастает анодная поляризуемость электрода. Пассивирующие свойства нитрит-ионов большинство авторов связывают с образованием на поверхности стали оксидной пленки Fe_2O_3 , которая затрудняет процесс анодного растворения.

В условиях межоперационного хранения деталей, а также при их хранении на складах рекомендуется сталь обрабатывать или постоянно хранить в 5...10 %-ном растворе нитрита натрия. Время обработки – от 20 с до 5 мин. Обработка стальных деталей 10 %-ным раствором предохраняет их от коррозии примерно в течение 1 мес.

Защита стальных изделий от атмосферной коррозии при длительном хранении достигается пассивированием их в 20...25 %-ном растворе нитрита натрия с последующей сушкой воздухом с температурой 100...110 °С.

Хроматы и дихроматы натрия и калия используют как ингибиторы коррозии железа, оцинкованной стали, меди, латуни и алюминия в промышленных водных системах. Оптимальная концентрация составляет 0,5...5,0 г/л. Образующаяся на железе оксидная пленка состоит из 25 % Cr_2O_3 и 75 % Fe_2O_3 .

Пассиваторы являются хорошими, но опасными ингибиторами. При неверно выбранной концентрации в присутствии ионов Cl^- или при несоответствующей кислотности среды они могут ускорить коррозию металла, в частности, вызвать очень опасную точечную коррозию.

Экранирующие катодные ингибиторы – это соединения, которые образуют на микроэлектродах нерастворимые соединения, отлагающиеся в виде изолирующего защитного слоя. Ингибирующее действие этих веществ обусловлено присутствием в них катионов Ca^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Bi^{3+} и др. Для железа в водной среде такими соединениями могут быть сульфат и хлорид цинка, а чаще – бикарбонат кальция.

Бикарбонат кальция $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ – самый дешевый катодный экранирующий ингибитор, применяемый для защиты стали в системах водоснабжения. В подщелоченной среде он образует нерастворимые соединения CaCO_3 , осаждающиеся на поверхности и изолирующие ее от электролита.

Силикаты относятся к ингибиторам смешанного действия, уменьшая скорость как катодной, так и анодной реакций. Оптимальная концентрация – 0,4 %. Общая формула силикатов – $x\text{SiO}_2 \cdot \text{Me}_2\text{O}$. Действие силикатов состоит в нейтрализации растворенного в воде углекислого газа и в образовании защитной пленки на поверхности металла.

Органические водорастворимые ингибиторы

Органические соединения – это ингибиторы смешанного действия, т. е. они воздействуют на скорость как катодной, так и анодной реакций. Органические ингибиторы адсорбируются только на поверхности металла, продукты коррозии их не адсорбируют. Чаще всего они имеют в своем составе атомы азота, серы и кислорода.

Амины применяют как ингибиторы коррозии железа в водных средах.

Тиолы (меркаптаны), а также органические сульфиды и дисульфиды проявляют более сильное ингибирующее действие по сравнению с аминами. Основные представители этого класса – тиомочевина, бензотриазол, алифатические меркаптаны, дибензилсульфоксид.

Широкое применение в качестве ингибиторов коррозии нашли органические кислоты и их соли. Наличие в органических кислотах амино- и гидроксильных групп улучшает их защитные свойства. Среди этой группы особенно выделяют бензоат натрия (оптимальная концентрация – 0,01...0,5 моль/л).

Спирты, особенно многоосновные, – эффективные ингибиторы коррозии: в водных системах охлаждения – этиленгликоль, в морской и речной воде – глюконат натрия.

Для нейтральных сред следует выделить группу ингибиторов для систем охлаждения и водоснабжения. Основное место здесь занимают полифосфаты, поликарбоксильные аминокислоты, так называемые комплексоны – ЭДТА, НТА и др. и их фосфорсодержащие аналоги – ОЭДФ, НТФ, ФБТК. Комплексоны защищают металлы только в жесткой воде, где они образуют соединения с катионами Ca^{2+} и Mg^{2+} .

В мягкой воде хорошие результаты получены с солями высших карбоксилатов, на основе которых созданы ингибиторы ИФХАН-31 и -34. Они хорошо защищают охлаждающие системы, состоящие из различных конструкционных материалов (Fe, Cu, Al, Zn и их сплавы).

В системах охлаждения и оборотного водоснабжения бытового и промышленного назначения предпочтение отдается ингибиторам коррозии, предотвращающим образование солей и накипи.

Разработан состав для защиты металлов от коррозии в нейтральных средах, содержащий, масс. %:

- неорганические бораты – 0,01...1,5;
- нитрит натрия – 0,01...1,5;
- арилкарбоксилат натрия – 0,01...1,0;
- бензотриазол – 0,02...0,1;
- 3-нитрофталат натрия – 0,01...0,3;
- олеат натрия – 0,15...1,0;

- фенилантранилат натрия – 0,01...1,0.

Состав защищает от коррозии черные и цветные металлы в системах охлаждения и атмосфере.

Разработана композиция для ингибирования коррозии металлов в нейтральных водных средах, которая содержит, масс. % : фосфаты этаноламинов или продуктов аминирования дихлорэтана аммиаком – 45...75 и свободную ортофосфорную кислоту – 25...55. Применение композиции позволяет добиться эффективности защиты углеродистой стали 83...93 %.

Запатентован водорастворимый ингибитор атмосферной коррозии, содержащий, масс. % : жирные кислоты талового масла – 30...35, циклогексиламин – 15...20, диэтиленгликоль – 30...50 и воду – до 100. Использование ингибитора дает возможность повысить эффективность защиты внутренних поверхностей нагрева энергетического оборудования от коррозии.

Разработан способ получения ингибитора коррозии металлов взаимодействием гексаметилендиамина с фосфорной кислотой и мочевиной в присутствии глицерина при их мольном соотношении 1:0,67...2:2...2,5:0,2...0,5 соответственно. Данный ингибитор проявляет защитный эффект 83...99 % при концентрации 25...100 мг/л в нейтральной воде с общим солесодержанием 200 мг/л.

Создан состав для ингибирования коррозии и солеотложения, включающий в себя, масс. %: оксиэтилендифосфоновую кислоту (ОЭДФ) – 5...12, полифосфат натрия (НПФ) – 5...12, лигносульфонат натрия (ЛСТ) – 5...12, оксид алкилдиметиламина (ОА) – 8...16 и воду – до 100. Состав позволяет эффективно проводить очистку и промывку теплообменного оборудования и предотвращать образование солевых и железооксидных отложений.

Разработан ингибитор коррозии в системах ДВС, содержащий, масс. %: себациновую кислоту – 3...4, адипиновую кислоту – 8...9, гидроксид натрия – 6,5...7,5, бензойную кислоту – 3,5...4,0, бензотриазол – 0,25...0,5, бикарбонат натрия – 1...2, воду – 30...40 и этиленгликоль – до 100. Техническим результатом изобретения является повышение коррозионной стойкости всех конструкционных материалов системы охлаждения ДВС.

Также разработан ингибитор коррозии, включающий, масс. %: янтарную кислоту – 3,5...4,5, адипиновую кислоту –

7,0...8,0, гидроксид натрия – 7,5...8,5, бензойную кислоту – 2,5...3,5, бензотриазол – 0,25...0,5, бикарбонат натрия – 1,5...2,5, воду – 35,0...40,0 и глицерин – до 100. Состав предотвращает коррозию и отложение минеральных веществ на поверхностях элементов системы теплоснабжения.

Разработан способ пассивации и консервации энергетического оборудования из перлитных сталей путем создания на поверхностях оксидного покрытия обработкой азотисто-кислым аммонием в водной или паровой среде при температуре 95...140 °С в течение 1,5...3 ч и концентрации 60...150 мг/кг.

Водорастворимые ингибиторы необходимо добавлять в состав моющих растворов в процессе очистки техники, ее деталей, сборочных единиц и агрегатов.

5.3. Летучие ингибиторы коррозии

Одним из перспективных классов ингибиторов коррозии являются летучие или парофазные, которые, испаряясь при температуре окружающей среды, адсорбируются на поверхности металлов и обеспечивают надежную антикоррозионную защиту. Летучие ингибиторы коррозии проникают в щели и зазоры, недоступные контактными ингибиторами, обеспечивают торможение коррозионных процессов по слоям продуктов коррозии. Их применение оправдано при герметизации защищаемого пространства, предотвращающей улетучивание ингибиторов. В настоящее время не существует слаболетучих ингибиторов коррозии, устойчивых к температуре выше 80 °С, поэтому используются различные упаковочные материалы, обладающие малой влаго- и газопроницаемостью. В процессе применения таких материалов при консервации металлических изделий выявлены недостатки: гигроскопичность бумаги, процесс деструкции летучих ингибиторов коррозии при температуре экструзии полимеров, большая доля ручного труда при консервации.

Изделия из металлов под действием различных природных, физико-химических и биологических факторов корродируют и теряют свои потребительские качества. Выбор оптимального способа защиты металлов, зависящего от области применения изделия, позволяет значительно снизить материальный ущерб, вызванный коррозией. В настоящее время одним из распространенных методов защиты метал-

лов от коррозии является использование ингибиторов. Основное преимущество метода – возможность значительного снижения коррозионного разрушения при наименьших затратах. Многочисленные исследования в области защиты металлов от коррозии связаны с поиском новых и изучением уже существующих ингибирующих составов.

Среди наиболее перспективных классов ингибиторов коррозии выделяются летучие ингибиторы коррозии (ЛИК), применение которых возможно при наличии изолированного защищаемого пространства. При переходе ЛИК в газообразное состояние его молекулы проникают в зазоры, недоступные другим видам ингибиторов, адсорбируются на поверхности металла и образуют защитную пленку, обеспечивающую замедление коррозионных процессов и, как следствие, защиту металлоизделия.

В качестве летучих ингибиторов коррозии металлов используются органические соединения различных классов: азотсодержащие (амины, азолы, нитросоединения), кислородсодержащие (спирты, сложные эфиры органических и неорганических кислот) и другие соединения.

Высокую антикоррозионную активность по отношению к черным и цветным металлам показали аминоспирты. Антикоррозионное действие таких производных спиртов можно объяснить образованием комплексных соединений между гетероатомами (азотом или кислородом) и ионом металла. Использование борных эфиров аминоспиртов позволяет также получать прочные хелатные комплексы. Это приводит к образованию на поверхности металла труднорастворимых защитных пленок, которые формируются за счет донорно-акцепторной связи между атомами азота и кислорода, с одной стороны, и атомом металла – с другой.

Взаимодействие этаноламинов с борной кислотой может приводить к большому количеству различных продуктов в зависимости от условий проведения реакции. В настоящем исследовании синтезирована серия веществ в результате взаимодействия этаноламина и борной кислоты, а также изучены антикоррозионные свойства новых ингибиторов коррозии.

Одной из технологичных форм использования летучих ингибиторов являются их твердые эмиттеры. В случае жидких летучих ингибиторов это пропитанные ими поропласты, силикагели, цеолиты, окись алюминия или другие адсорбенты.

Достоинство описанных выше эмиттеров летучих ингибиторов – простой контроль за процессом консервации. Если в защищаемом объеме присутствует эмиттер, значит, система подвергалась консервации. Однако наличие в системе описанных выше эмиттеров не позволяет судить о защищенности металлоизделий в процессе их транспортировки и хранения. Эмиттеры, как предмет, остаются в защищаемой системе и после испарения из нее самого летучего ингибитора.

Известен таблетированный летучий ингибитор коррозии, состоящий из смеси гексаметилентетрамина и гетероциклического летучего соединения, в качестве которого используются бензимидазол, или бензотиазол, или триазол, или аминотриазол, или бензотриазол, или толилтриазол, или хлорбензотриазол, при следующем соотношении компонентов, масс. %: гексаметилентетрамин 15-45, гетероциклическое летучее соединение 55-85 (патент RU 2 759 710 C1, C23F 11/02, 17.11.2021). Использование такого ингибитора, несмотря на применение триазолов, не предотвращает в достаточной степени процесс коррозии, кроме того, отсутствие возможности использования альтернативных эмиттеров в данном составе не позволяет варьировать скорость десорбции летучего ингибитора коррозии.

Применение ЛИК оправдано в случае наличия возможности частичной изоляции защищаемого пространства. Испаряясь при температуре окружающей среды, такие ингибиторы в виде паров достигают металла, адсорбируются на его поверхности и, насыщая конденсированные фазы, обеспечивают надежную защиту изделия. Пары летучего ингибитора коррозии проникают в щели и зазоры, недоступные контактными ингибиторами, обеспечивают торможение коррозионных процессов под слоями продуктов коррозии и отложений.

Началом проведения ежегодных симпозиумов по теме коррозионных разрушений и защите изделий от коррозии является 1960 год. В результате учеными были разработаны многие виды летучих ингибиторов, которые не имели недостатков предыдущих материалов и были способны замедлять анодные и катодные процессы коррозии.

К настоящему времени уже выпущен огромный ряд ингибиторов, которые являются безвредными для человека: VIBATANMetalAntiox01792 – защищает от коррозии как черные, так и цветные металлы, используется для защиты металлических изделий, электронных и электротехнических их частей.

Наиболее распространенными летучими ингибиторами отечественного производства являются производные и соли алифатических, ароматических, циклических и гетероциклических аминов: НДА, Г-2, КЦА, ИФХАН-100 и ВНХЛ-49, а также добавился целый ряд новых образцов: ВНХ-Л-20, Н-М1, ФМТ, ИФХАН-34, ИФХАН-67, ИФХАН-118, НДА, ХЦА, КЦА, СП-В, КПП-ПК.

Ингибитор атмосферной коррозии Н-М-1 применяют для защиты металлов от атмосферной и биологической коррозии в процессе всей эксплуатации изделия в различных климатических условиях. К подобным ингибиторам также относится состав ВНХ-Л-20. Основное назначение средства – защита сложных металлических поверхностей и неметаллических материалов от биоповреждений. Его применяют внутри изолированного пространства для консервации, хранения и при транспортировке грузов на дальние расстояния.

ИФХАН-118 – универсальный ингибитор коррозии 4-го поколения, его применение на практике регламентируется ГОСТ 9.014-78 «ЕСЗКС. Временная противокоррозионная защита изделий. Общие требования». Эффективен при защите широкого спектра черных и цветных металлов (с покрытиями и без) в агрессивных атмосферах. Наиболее эффективен для защиты железа, алюминия, меди, цинка, олова и их сплавов. Технология использования ингибитора зависит от конкретной задачи.

Анализ существующих аналогичных защитных материалов показал, что технической проблемой в данной сфере является необходимость расширения ассортимента антикоррозионных составов для защиты металлических поверхностей. Проведенные исследования по разработке состава и оценке его эффективности актуальны ввиду с повышенных требований к коррозионной стойкости изделий из черных металлов в условиях высокой влажности и температуры, а также воздействия соляного тумана.

Полученное соединение при малой летучести образует достаточное давление насыщенного пара для эффективной защиты.

Несмотря на многочисленные публикации по изучаемой проблематике, до сих пор отсутствуют исследования по механизму защитного действия ингибиторов, не установлены зависимости защитного эффекта от количества функциональных групп.

ЛИК различаются по способу попадания из носителя на поверхность металла: непосредственный контакт металла с носителем инги-

битора (ингибированная бумага) и отсутствие непосредственного контакта с носителем, когда ингибитор попадает на металл, адсорбируясь из атмосферы, насыщенной парами ингибитора.

В соответствии с указанными условиями применения летучих ингибиторов (ЛИК) существуют два способа ускоренных испытаний защитного действия. При испытаниях, когда металл находится в непосредственном контакте с носителем ингибитора, образцы исследуемых металлов упаковывают в бумагу, пропитанную водным или водно-спиртовым раствором ЛИК и высушенную. Поверх ингибированной бумаги образцы упаковывают в какой-либо барьерный материал; обычно это те материалы, которые предполагают использовать в практике (бумаги, полимерная пленка, картонная упаковка и т. д.). Упакованные образцы помещают во влажную камеру, где поддерживается 100 %-ная относительная влажность или пропускается поток увлажненного воздуха. Схема установки Стронга и Вернона для испытаний защитных свойств летучих ингибиторов в потоке увлажненного воздуха представлена на рисунке 12.

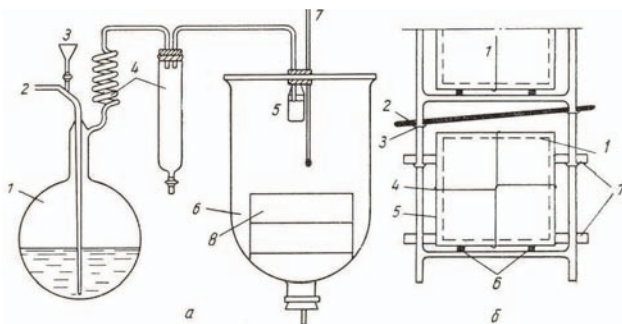


Рисунок 12 – Схема установки для определения защитных свойств летучих ингибиторов динамическим методом при контакте носителя летучего ингибитора с металлической поверхностью [28]:

- а* – общий вид установки; 1 – сосуд, наполняемый водой; 2 – трубка для ввода воздуха; 3 – воронка; 4 – каплеуловители; 5 – сборник конденсата; 6 – реакционная камера; 7 – термометр; 8 – рама с комплектом образцов;
- б* – рама; 1 – образцы; 2 – стеклянная перегородка; 3 – подставка из нихромовой проволоки; 4 – скрепляющая проволока; 5 – картон и стеклянная пластина; 6 – горизонтальная подставка для комплекта; 7 – держатели для крепления образцов

Через трубку 2 воздух подается в сосуд 1, наполненный водой, нагретой до 90...95 °С. Освободившись от избытка влаги в каплеуловителях 4, насыщенный водяными парами воздух попадает в камеру 6, в которой находится рама с комплектом упакованных образцов 8. Скорость потока воздуха регулируется так, чтобы полное обновление атмосферы в камере 6 происходило за 1,5 мин. Влажная камера 6 представляет собой стеклянный колоколообразный сосуд емкостью 6 дм³, термостатированный войлоком толщиной 12 мм. В крышке сосуда монтируется резиновая пробка с термометром и трубкой, подводящей воздух. Образцы для испытания прокладывают с обеих сторон ингибитированным картоном и стеклянными пластинками; размер картона и стеклянных пластинок больше образцов. Для лучшего контакта упакованные образцы перевязывают проволокой и затем монтируют на раме из стеклянных трубок. Для предотвращения попадания конденсата на образцы между рядами прокладывают наклонные стеклянные перегородки.

В тех случаях, когда в промышленных условиях адсорбция летучих ингибиторов металлом происходит из газовой фазы, лабораторные исследования защитных свойств ингибиторов проводят в замкнутых стеклянных сосудах, в которых создается насыщенная водяными парами атмосфера образцы подвешивают в колбах или стеклянных сосудах, на дно которых наливают 50 см² водного раствора ингибитора определенной концентрации (рисунок 13).

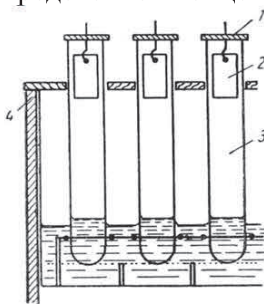


Рисунок 13 – Схема установки для определения защитных свойств летучих ингибиторов [28]:

1 – резиновая пробка; 2 – испытуемый образец; 3 – стеклянный сосуд;
4 – термостат

Испытания проводят в условиях конденсации влаги на поверхности образцов, для чего сосуды 8 ч выдерживают в термостате при 35 °С, а остальное время суток при комнатной температуре. Продолжительность испытаний установлена авторами и равна шести неделям.

В реальных условиях применения ингибиторов они могут поступать к металлу не только из жидкой, но и из твердой фазы – ингибированной бумаги; в этом случае в сосуды для испытаний следует помещать не растворы ингибиторов, а ингибированную бумагу. При этом нужно иметь в виду, что прежде, чем создать условия 100 %-ной влажности или конденсации, нужно обеспечить предварительную выдержку образцов в атмосфере летучего ингибитора, в результате которой должна произойти адсорбция ингибитора поверхностью металла. Такого рода испытания также можно проводить в камерах или специальных сосудах, в которых создаются описанные выше условия.

Стронг и Вернон проводили испытания, подвешивая образцы в стеклянных трубках, открытых с нижнего конца, во влажной камере. Внутреннюю часть стеклянных трубок выкладывали ингибированной бумагой.

В. П. Персианцева и И. Л. Розенфельд разработали метод испытания защитного действия летучих ингибиторов коррозии, адсорбирующихся на поверхности металла из атмосферы, насыщенной ингибитором. Прибор позволяет осуществлять периодически чередующиеся конденсацию влаги на образцах и ее высушивание. Скорость коррозии в зависимости от количества циклов в сутки может варьироваться в широких пределах.

На рисунке 14 представлена схема этого прибора, состоящего из вакуумного эксикатора, по периферии которого расположена стеклянная трубка с плоской верхней стенкой. На стеклянной трубке располагают испытываемые образцы, нижнюю сторону которых покрывают лаком, устойчивым в данной атмосфере. Конденсации и высушивания влаги на образцах достигают периодическим пропусканием по трубке горячей или холодной воды. В сосудах заданную влажность создают, пропуская через прибор предварительно увлажненный воздух. Испытания проводили по следующему режиму: 45-минутный пропуск через трубку холодной воды при температуре 10...15 °С,

остальное время суток вследствие повышения температуры до комнатной происходило испарение влаги. Для увеличения скорости испарения через стеклянную трубку можно пропускать воду, нагретую на 5° выше температуры окружающего воздуха.

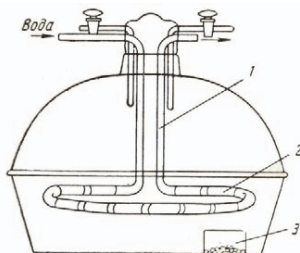


Рисунок 14 – Прибор для определения защитных свойств летучих ингибиторов, адсорбирующихся на поверхности металла из атмосферы, насыщенной ингибитором [29]:

1 – стеклянная трубка с плоской поверхностью;
2 – образцы; 3 – сосуд с ингибитором

Насыщение парами исследуемых соединений пространства достигалось путем естественного испарения ингибитора (твердого или жидкого), помещенного на дно камеры в открытом бюксе. Образцы предварительно выдерживали в атмосфере ингибитора и только после этого в сосуде создавалась влажная атмосфера. Продолжительность испытания составляла 10 суток. Ингибитор считали годным, если после 10 суток испытания при визуальном осмотре на образцах не обнаруживалось коррозионных поражений. Кроме того, защитные свойства ингибиторов можно оценивать по изменению массы металла, а также по времени появления первых коррозионных очагов или по площади, занятой коррозией. Сопоставление результатов коррозионных испытаний, проведенных этим ускоренным методом, с результатами испытаний в условиях 100 %-ной влажности в течение 9 месяцев показало, что ускоренный метод позволяет удовлетворительно оценивать защитные свойства летучих соединений. Характерной особенностью испытания ингибиторов, предназначенных для защиты от атмосферной коррозии, является необходимость в каждом отдельном случае при выборе того или иного метода ускоренных испытаний исходить из реальных условий применения ингибитора.

Если предполагается, что ингибитор наносится на бумагу, то испытывать надо изделия, завернутые в ингибированную бумагу. Если предполагается омыwać изделие спиртовым или водным раствором ингибитора, то и при ускоренных испытаниях на образцах следует создавать методом омывки тонкую пленку ингибитора, после чего помещать образцы в камеру для испытания. Если летучий ингибитор предполагают использовать в замкнутом пространстве, подвешивая его в мешочках, следует эти условия воспроизводить и при ускоренных испытаниях, чтобы определить дальность действия ингибитора и скорость насыщения им пространства.

При ускоренных испытаниях для определения защитного действия ЛИК в атмосферных условиях часто определяют потери массы металла. Хотя эти данные полезны для оценки свойств ингибиторов, но необходимо помнить, что для летучего ингибитора важна полная защита. Поэтому, если даже и будет наблюдаться заметное снижение коррозии, например на 50...70 %, такой ингибитор все равно нельзя рекомендовать для защиты сложных изделий и приборов, поскольку уже незначительная коррозия может полностью вывести их из строя.

Наиболее правильно в этом случае пользоваться оценкой коррозии по времени до появления первого коррозионного поражения. Этот метод оценки будет отражать условия и требования, предъявляемые к способу защиты изделий или конструкций при транспортировке и хранении. Ускоренные коррозионные испытания для выявления защитной способности того или иного соединения необходимо проводить в сравнении с известными ингибиторами, сведения об успешном применении которых уже существуют. В тех случаях, когда исследователь не располагает специальными приборами для проведения электрохимических исследований в тонких слоях электролитов, можно довольно быстро из имеющихся соединений отобрать наиболее эффективные, применяя обычные методы изучения электрохимической кинетики в объеме электролита. Однако в дальнейшем необходимо определить, обладает ли данное соединение достаточным давлением паров для того, чтобы оно могло быть использовано в качестве летучего ингибитора $>1,3 \cdot 10^{-2}$ н/м² ($>10^{-4}$ мм рт. ст.). Для оценки эффективности защитного действия ингибиторов, предназначенных для атмосферных условий, помимо описанных ускоренных испытаний, необходимо определить некоторые физические или

химические свойства этих веществ. Важнейшей характеристикой летучих ингибиторов является давление насыщенного пара соединения (летучесть). Соединения, обладающие слишком большим давлением паров, очень быстро насыщают пространство, в котором находится защищаемое изделие, но также быстро улетучиваются из него, если упаковка недостаточно герметична. Соединения со слишком малым давлением пара вследствие медленной диффузии не сразу достигают поверхности защищаемой конструкции или изделия; в этот начальный период неполного насыщения пространства ингибитором возможно возникновение коррозии. Поэтому для каждого соединения, которое предполагают использовать в качестве летучего ингибитора, необходимо знать упругость его паров и ее изменение с температурой.

Существует несколько способов измерения давления паров [$1,3 \cdot 10^{-3}$ бар (< 1 мм рт. ст.)] слаболетучих соединений, однако достаточно прецизионен лишь метод Кнудсена, сущность которого заключается в измерении скорости диффузии газа через малое отверстие. Если в замкнутое пространство поместить сосудик-испаритель с ингибитором и сделать в нем калиброванное отверстие площадью, намного меньшей поверхности испарения, то довольно быстро установится равновесие между конденсированной фазой и паровой, и давление пара в сосуде можно считать истинным давлением пара данного вещества.

Поэтому, если определить количество испарившегося вещества, можно по уравнению рассчитать давление пара. Количество испаряющегося вещества определяют с помощью весов Мак-Бена в вакуумной установке. Иногда для определения летучести ингибиторов их помещают в сосуд с отверстием и периодически взвешивают его. По убыли вещества судят о летучести соединения. Важной характеристикой ингибиторов, наносимых на защищаемое изделие путем омывки спиртовыми или водными растворами, является также растворимость их в воде. Соединения, хорошо растворяющиеся в воде, при возникновении на металле конденсационной влаги могут быстро смываться с отдельных участков поверхности; при слишком малой растворимости этих соединений в воде или других растворителях трудно обеспечить на металле защитную концентрацию ингибитора.

Несмотря на обширность рынка ингибиторов, создание новых защитных материалов не прекращается. Основной упор делается на универсальность защиты от атмосферной и микробиологической коррозии, а также на применение с широким спектром материалов и максимальным сроком действия. В связи с этим разработка новых современных составов, а также проведение лабораторных и натурных испытаний по определению их физико-химических и эксплуатационных свойств в условиях различного климата остается актуальным на сегодняшний день.

Контрольные вопросы

1. Для каких целей применяют водорастворимые ингибиторы коррозии?
2. Чем обусловлен механизм защитного действия маслорастворимых ингибиторов коррозии?
3. Что относят к ингибиторам донорного действия?
4. Назовите, что относится к маслорастворимым ингибиторам акцепторного действия.
5. Что относят к ингибиторам экранирующего действия?

ГЛАВА 6

ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Восстановление лакокрасочных покрытий на автомобиле

Хорошее лакокрасочное покрытие автомобиля не только придает ему красивый внешний вид, но и предохраняет его от коррозии, от преждевременного разрушения. Однако постоянное воздействие на корпус автомобиля снега, дождя, соли, которой посыпают дороги, грязи в совокупности с механическим воздействием песка, мелких камней, льдинок и вибрации способствует старению и постепенному разрушению покрытия.

Роль несущей конструкции легкового автомобиля выполняет кузов. Стремление к снижению массы автомобиля за счет использования тонколистовой стали конструкторы реализуют, увеличивая жесткость кузова путем усложнения его формы. Кузов автомобиля имеет большое количество ребер жесткости, щелей и полостей. Именно в них чаще всего скапливается влага, грязь, а затем и начинается коррозия. Сложная форма полостей и щелей затрудняет подготовку поверхности под окраску и сам процесс окраски, а внутреннее напряжение изогнутого металла в этих местах способствует его интенсивной коррозии.

Срок службы кузова легкового автомобиля до выхода его из строя составляет 6 лет. Регулярная комплексная противокоррозионная обработка позволяет продлить его более чем в 2 раза. Чтобы достичь таких результатов, необходимо знать причины, приводящие к частичному или полному разрушению лакокрасочных покрытий, знать природу самих лакокрасочных покрытий.

Состав и назначение лакокрасочных материалов

Лакокрасочные материалы – это жидкие, пастообразные или порошковые композиции. В зависимости от состава и назначения они подразделяются на лаки, эмали, масляные краски, грунтовки и шпатлевки.

Лаки – растворы природных и синтетических пленкообразующих веществ в органических растворителях, образующие после высыхания прозрачные покрытия. В их состав могут входить пластифици-

каторы, отвердители, катализаторы отверждения, термо- и светостабилизаторы, антистатики, органические растворимые красители и другие компоненты. Лаки могут применяться как по прямому назначению, так и в качестве полуфабрикатов для изготовления грунтовок, шпатлевок и эмалей.

Грунтовки, шпатлевки, эмали и краски представляют собой сложные композиции, которые при нанесении тонким слоем на твердую подложку высыхают при определенной температуре с образованием пленки, удерживаемой на поверхности силами адгезии.

Эмали представляют собой однородные суспензии пигментов и наполнителей в пленкообразующих веществах на основе различных лаков. После высыхания из них формируются непрозрачные покрытия. Эмали имеют хороший розлив, их пленка может быть глянцевой, например, у эмалей, предназначенных для автомобилей и холодильников, или матовой – для оптических приборов и других изделий.

Краски – это однородные суспензии пигментов и наполнений в пленкообразующих веществах на основе высыхающих масел и олиф. Краски имеют плохой розлив, их пленка после высыхания (обычно в течение 24 ч) матовая, сравнительно мягкая.

Грунтовки – материалы, образующие нижние слои лакокрасочного покрытия. Основное их назначение – создание надежного сцепления покрытия с окрашиваемой поверхностью. Кроме того, грунтовки могут выполнять и другие функции: защищать металл, выявлять текстуру дерева и т. д. Лаковые грунтовки изготавливают на основе лака, масляные – на основе олифы. Они содержат от 50 до 100 % пигментов и наполнений. Кроме того, в состав грунтовок входят пластификаторы, отвердители, ПАВ и специальные добавки.

Шпатлевки, как и эмали, изготавливают на основе лаковых растворов синтетических пленкообразующих веществ или олифы. Содержание пигментов и наполнителей в них может достигать 200...300 % от массы пленкообразующих. Роль шпатлевки более скромная, чем грунтовок. Однако без нее невозможно получить гладкую поверхность, так как она выравнивает углубления и т. д. Наносить толстые слои шпатлевки не следует: это приводит к снижению прочности всего покрытия.

Лаки можно наносить непосредственно на изделие или поверх слоя краски. Эмали и краски обычно наносят на загрунтованную поверхность или непосредственно на изделие. Их назначение – прида-

ние красивого внешнего вида, защита поверхности от различных воздействий, а в ряде случаев придание специальных свойств.

Все наносимые слои должны быть совместимы, т. е. обладать способностью создавать прочное монокрасочное покрытие.

Пигменты, наполнители и специальные добавки

Пигменты и красители были известны еще две-три тысячи лет тому назад. В настоящее время лакокрасочная промышленность располагает сотнями пигментов и красителей различных цветов (таблица 20).

Таблица 20 – Виды пигментов

Белые	Цинковые, титановые и свинцовые белила; литопон
Желтые и оранжевые	Свинцовые, цинковые, стронциевые, железистоокисные кроны, соединения кадмия, охра, свинцовый сурик и др.
Красные	Железный сурик, соединения кадмия, ртути и др.
Синие	Соединения кобальта, железная лазурь, ультрамарин и др.
Зеленые	Оксид хрома, соединения меди и др.
Черные	Технический углерод, оксиды железа и др.
Пигментные красители	Фталоцианиновые, азокрасители и др.
Осажденные красители	Кубовые пигменты, нитропигменты и др.

Широкое применение получили также металлические пигменты – алюминиевые, бронзовые и другие порошки.

Применение пигмента в цветных покрытиях обеспечивает укрывистость, повышает атмосферостойкость и твердость, отражение или поглощение света, снижает набухаемость пленки в воде и т. д. В грунтовках пигмент способствует замедлению коррозии металлов, заполняет поры древесины, улучшает адгезию. В шпатлевках, содержащих большое количество пигментов и наполнителей, пигменты вместе с другими наполнителями способствуют выравниванию поверхности, кроме того, обеспечивают высокую твердость покрытия и способность шлифоваться. В зависимости от назначения эмалей для одних пигменты должны обладать светостойкостью, для других – термостойкостью или стойкостью к органическим жидкостям (не должны растворяться в растворителях и пластификаторах).

В качестве наполнителей в шпатлевки, грунтовки, краски и эмали вводят барий (тяжелый шпат), каолин (глину), тальк, кремнезем, слюда и другие обычно слабоокрашенные минеральные соединения.

Присутствие талька в краске снижает скорость седиментации пигментов, облегчает размешивание осадка на дне тары, повышает атмосферостойкость покрытий. Слюда повышает термостойкость покрытия. Барий и тальк обычно вводят в грунтовки, предназначенные для грунтования древесины. Они способствуют улучшению качества и декоративных свойств поверхности.

Мел в сочетании с другими наполнителями и пигментами широко применяется в шпатлевках, предназначенных для изделий, эксплуатируемых в помещениях.

Нередко при открытии банки с масляной или алкидной краской можно обнаружить на поверхности краски толстую пленку. Обычно ее подрезают ножом, снимают и выбрасывают. Затем краску перемешивают деревянной лопаточкой и тут обнаруживается, что на дне банки плотный слой осадка, который не всегда удается полностью удалить.

Наличие корки на поверхности краски или лака объясняется окислением пленкообразующего кислородом воздуха или улетучиванием растворителя.

Действительно, если банка с лакокрасочным материалом закупорена герметично, пленка не образуется совсем, а если и образуется, то незначительной толщины. На практике образование пленки предотвращают, наливая немного воды на поверхность краски или шпатлевки и тем самым изолируя ее поверхность от контакта с воздухом. Однако это можно делать только с масляными материалами. Наиболее эффективно образование пленки можно предотвратить путем введения в состав масляных лаков и алкидных красок веществ, препятствующих их окислению – антиоксидантов, например, трехзамещенного фенола.

Загустевание красок и лаков происходит обычно в результате улетучивания растворителей. Придать краске требуемую консистенцию можно, добавив соответствующий растворитель. Что касается осадка на дне, то он образуется в результате осаждения твердых частиц пигментов. Скорость осаждения зависит от размеров частиц, ускорения силы тяжести, разности плотностей твердых частиц и жид-

кости, вязкости среды. Казалось бы, если частицы будут достаточно мелкими (2...4 мкм), то осадок не образуется. Однако мелкие частицы могут под влиянием сил Ван-дер-Ваальса притягиваться друг к другу, образуя крупные агломераты, которые быстро осаждаются. Чтобы этого не происходило, частицы пигмента в процессе их диспергирования обрабатывают поверхностно-активными веществами.

При диспергировании пигментов в присутствии поверхностно-активных веществ последние вследствие их высокой поверхностной энергии «расклинивают» комочки пигментов, что резко ускоряет процесс их измельчения. Обработанные таким способом пигменты, находясь в краске, меньше подвержены седиментации.

При окрасочных работах возникают вопросы: сколько слоев краски надо нанести, какова должна быть толщина слоев, можно ли вместо 2-3-х слоев нанести один, но большей толщины? Слой краски большей толщины наносить нельзя, так как краска начинает стекать, образуя подтеки, и изделие приобретает неряшливый вид. Но и в этом случае на помощь приходят специальные тиксотропные добавки, которые позволяют, нанося один слой краски, получать покрытие, толщина которого будет в два раза больше толщины покрытия краской, не содержащей добавок.

Действие этих добавок весьма интересно. У молекулы пленкообразующего имеется активная группа, способная за счет взаимного притяжения непрочно сцепляться через особые вещества добавки с такой же активной группой другой молекулы, образуя своего рода мостик. Мостик очень неустойчив и при размешивании или нанесении краски легко разрушается. Однако сразу же после нанесения краски он восстанавливается, краска приобретает свойство тиксотропности. Благодаря этому можно наносить толстые слои, которые не стекают даже с вертикальных поверхностей.

6.1. Виды и маркировка лакокрасочных материалов

Ежегодно отечественная промышленность выпускает более 3 миллионов тонн лакокрасочных материалов, около двух тысяч наименований и самого различного назначения. Разобраться в этом множестве можно лишь в том случае, если его представители строго классифицированы. В нашей стране действует ГОСТ 9825–73 «Материалы лакокрасочные. Классификация обозначения». В соответствии

с ним каждый лакокрасочный материал получает определенное название в виде шифра, представляющего собой последовательность групп знаков, например, «Эмаль ПФ-115 синяя».

Первая группа знаков определяет вид лакокрасочного материала и обозначается словами «лак», «краска», «эмаль», «грунтовка», «шпатлевка». В нашем примере это слово «эмаль».

Вторая группа знаков в шифре определяет пленкообразующее вещество (род смолы, сополимера, олифы) и обозначается двумя прописными буквами (таблица 21).

Для некоторых лакокрасочных материалов перед второй группой знаков ставится индекс, определяющий разновидность материала: Б – без растворителя; В – водоразбавляемые; ВД – вододисперсионные; ОД – органодисперсные; П – порошковые. Индекс от второй группы знаков отделяется дефисом (черточкой).

Третья группа знаков определяет преимущественное назначение лакокрасочного материала и обозначается соответствующей цифрой. Третью группу знаков грунтовок и полуфабрикатных лаков обозначают цифрой 0, шпатлевок цифрами – 00. Перед третьей группой знаков масляных густотертых красок ставят цифру 0.

Обозначение групп лакокрасочных материалов	Преимущественное назначение лакокрасочных материалов по условиям эксплуатации
1	Атмосферостойкие
2	Ограниченно атмосферостойкие
3	Консервационные
4	Водостойкие
5	Специальные
6	Маслобензостойкие
7	Химически стойкие
8	Термостойкие
9	Электроизоляционные и электропроводные

Таблица 21 – Определение пленкообразующего вещества

Обозначение лакокрасочных материалов	Наименование лакокрасочных материалов по химическому составу	Обозначение лакокрасочных материалов	Наименование лакокрасочных материалов по химическому составу
АБ	Ацетобутиратцеллюлозные	МА	Масляные
АК	Полиакриловые	МЛ	Меламино-формальдегидные
АС	Алкидно-акриловые	МС	Масляно-алкидностирольные
АУ	Алкидно-уретановые	МЧ	Мочевиноформальдегидные
АЦ	Ацетилцеллюлозные	НП	Нефтеполимерные
БТ	Битумные	НЦ	Нитроцеллюлозные
ВА	Поливинилацетатные	ПА	Полиамидные
ВЛ	Поливинилацетатные	ПИ	Полиимидные
ВН	Поливинилацетиленовые	ПЛ	Полиэфирные насыщенные
ВС	Поливинилацетатные сополимерные	ПФ	Пентафталевые
ГФ	Глифталевые	ПЭ	Полиэфирные ненасыщенные
ЖС	Силикатные	УР	Полиуретановые
КО	Кремнийорганические	ФА	Феноламидные
КП	Капаловые	ФЛ	Фенольные
КТ	Ксифталевые	ФП	Фторопластовые
КФ	Канифольные	ФР	Фуриловые
КЧ	Каучуковые	ХВ	Поливинилхлоридные
		ХП	Хлорированные
ХС	Поливинилхлоридные сополимерные	ЭП	Эпоксидные
		ЭГ	Этрифталевые
ЦГ	Циклогексанонформальдегидные	ЭФ	Эпоксифирные
		ЭЦ	Этилцеллюлозные
ЩЛ	Щелочные	ЯН	Янтарные

Четвертая группа знаков определяет порядковый номер, присвоенный данному лакокрасочному материалу органами государственной регистрации, и обозначается одной, двумя или тремя цифрами. Для масляных красок вместо порядкового номера ставится цифра, определяющая наименование олифы, на которой изготовлена краска:

- 1 – олифа натуральная;
- 2 – олифа Оксоль;
- 3 – олифа глифталевая;
- 4 – олифа пентафталева;
- 5 – олифа комбинированная.

После порядкового номера допускается добавлять буквенный индекс (одну-две прописные буквы), характеризующие некоторые особенности материала, например:

- ВЭ – содержащий воду, эмульгированную в полимере;
- ГС, ХС – горячей или холодной сушки;
- М, ПМ – матовый или полуматовый;
- ПГ – пониженной горючести.

Пятая группа знаков устанавливает цвет краски, эмали, грунтовки или шпатлевки и обозначается полным словом. Допускается после словесного наименования цвета указывать номер первого из образцов (эталонов) «Картотеки цветовых образцов (эталонов) цвета лакокрасочных материалов».

Приведем несколько примеров обозначения лакокрасочных материалов.

Лак БТ-783, где лак – вид материала; БТ – битумный; 7 – химически стойкий; 83 – порядковый номер.

Лак ГФ-050, где лак – вид материала; ГФ – глифталевый; 0 – полуфабрикатный; 50 – порядковый номер.

Эмаль ХВ-113 голубая, где эмаль – вид материала; ХВ – поливинилхлоридная; 1 – атмосферостойкая; 13 – порядковый номер; голубая – цвет эмали.

Краска МА-025 зеленая, где краска – вид материала; МА – масляная; 0 – густотертая; 2 – ограничено атмосферостойкая; 5 – на комбинированной олифе; зеленая – цвет краски.

Краска П-ЭП-134 темно-красная, где краска – вид материала; П – порошковая; ЭП – эпоксидная; 1 – атмосферостойкая; 34 – порядковый номер; темно-красная – цвет краски.

Шпатлевка ЭП-0010 красно-коричневая, где шпатлевка – вид материала; ЭП – эпоксидная; 00 – шпатлевка; 10 – порядковый номер; красно-коричневая – цвет шпатлевки.

Для того чтобы потребители легко могли понять назначение лакокрасочных материалов, их можно разбить условно на 25 марок групп, каждая из которых содержит значительное количество материалов, объединенных специфическими свойствами, например, термостойкостью, атмосферостойкостью, химической стойкостью и т. д. В таблице 22 приведены назначения покрытий и показано, каковы основные свойства покрытий различных групп, какие пленкообразующие материалы используются для их создания.

Таблица 22 – Назначение лакокрасочных покрытий

Назначение покрытий	Применяемые пленкообразующие	Основные свойства и область применения покрытий
Атмосферостойкие	Масяные, алкидные, полиакрилатные, нитроцеллюлозные, меламиноалкидные, перхлорвиниловые, эпоксидные, кремнийорганические, полиуретановые	Способны выдерживать действие атмосферных факторов в течение 2–6 лет без существенных изменений; применяются для окраски сооружений, машин, эксплуатируемых в атмосферных условиях
Противокоррозионные	Алкидные, полиакрилатные, феноломасляные, эпоксидные, перхлорвиниловые, эпоксиэфирные	Защищают от атмосферной и морской коррозии изделия из стали, алюминиевых, магниевых, медных и других сплавов
Химически стойкие	Поливинилхлоридные, хлоркаучуковые, фенольные, битумные, фторорганические, эпоксидные	Защищают от коррозии изделия из металлов и неметаллов, подвергающиеся воздействию кислот, щелочей, ядохимикатов, удобрений и других агрессивных сред; применяются в машиностроении, химической, металлургической, пищевой и других отраслях промышленности
Стойкие к бензину, керосину, маслам	Эпоксидные, эпоксикаучуковые, полиуретановые, перхлорвиниловые, поливинилбутиральные, фенольные	Не набухают и не разрушаются в керосине, бензине, нефти, минеральных маслах в течение длительного времени; применяются для защиты внутренних поверхностей цистерн, баков, трубопроводов
Термостойкие	Кремнийорганические, поливинилбутиральные, эпоксидные, фторорганические, феноломасляные	Сохраняют защитно-декоративные свойства при нагревании от 200 до 600 °С в течение длительного времени; применяются для окраски дымовых труб, нагреваемых частей двигателей, автоклавов, электрических печей

Продолжение таблицы 22

Огнезащитные	Фенолокаучуковые, поливинилхлоридные, фенолоамидные	Предохраняют от возгорания или замедляют горение древесины, тканей, пластмасс и других горючих материалов; некоторые обладают также теплозащитными свойствами
Терморегулирующие	Полиакрилатные, кремнийорганические	Регулируют температуру поверхности изделий за счет интенсивного отвода тепла; некоторые одновременно способны отражать лучистую и тепловую энергию, падающую на поверхность изделия
Светоотражающие	Полиакрилатные, кремнийорганические, нитроцеллюлозные	Способны отражать до 90...95 % солнечных лучей или других источников света, снижать температуру разогрева поверхности самолетов, рефрижераторов, куполов астрономических установок
Светящиеся	Полиакрилатные, домаровая смола	Излучают световую энергию (светятся); применяются в приборостроении, на воздушном и наземном транспорте для повышенной видимости
Электроизоляционные	Эпоксидные, фенолоалкидные, полиуретановые, битумные, фторорганические, кремнийорганические	Отличаются высокими диэлектрическими показателями; применяются для электроизоляции металлических проводов и деталей электромашин, радио- и телевизионной техники
Временного действия (удаляемые)	Поливинилхлоридные, полиакрилатные и каучуковые латексы, алкидные, меламиностирольные	Применяются в качестве защитного покрытия временного действия, легко снимаются механическим путем, используются при хранении различных изделий, металлических полуфабрикатов

Продолжение таблицы 22

Термондикаторные		При нагревании изменяют цвет в соответствии с температурой поверхности нагреваемого тела в пределах от 100 до 800 °С; незаменимы для контроля нагрева деталей и узлов машины, когда другие методы контроля неосуществимы
Радиопрозрачные	Полиакрилатные, полиуретановые, фторорганические	Способны пропускать электромагнитную энергию (радиоволны); применяются для окраски радиотехнического оборудования (антенных обтекателей радиолокаторов)
Токопроводящие	Полиакрилатные, кремнийорганические, эпоксидные, алкидные	Проводят электрический ток благодаря содержанию в краске большого количества токопроводящего наполнителя технического углерода, порошков серебра, цинка и других металлов
Антистатические	Полиакрилатные, фторорганические	Снимают статическое электричество, препятствуют осаждению пыли на поверхностях неметаллических материалов
Радиационно стойкие	Эпоксидные, полиэфирные, каучуковые, фторорганические, перхлорвиниловые	Устойчивы к воздействию радиационного излучения; применяются в качестве защитно-декоративных покрытий в атомной энергетике
Эрозионно стойкие	Эпоксидные, каучуковые, фенолкаучуковые, полиуретановые, хлорсульфированный полиэтилен, полиамидные	Предохраняют от эрозионно-абразивного износа металлические и неметаллические поверхности различных машин, устройств при температурах от 100 до 350 °С
Антифрикционные	Эпоксидные, фторорганические, хлорсульфированный полиэтилен	Снижают коэффициент трения окрашенных поверхностей

Продолжение таблицы 22

Фунгицидные, бактерицидные	Эпоксидные, перхлорированные, нитроцеллюлозные, оловоорганические, масляные	Защищают изделия от воздействия грибов и бактерий в условиях высокой влажности, в речной и морской воде
Типографские	Алкидные, масляные, эпоксидные, акриловые, алкидно-стирольные	Применяются при индикации шкал различных приборов, для цветной и черной печати и маркировки различных емкостей и т. д.
Морозостойкие	Эпоксидные, кремнийорганические, полиакрилатные	Выдерживают температуру до -60°C , -180°C с сохранением основных физико-механических свойств; применяются для окраски машин и механизмов, эксплуатирующихся в арктических и космических условиях
Декоративные	Алкидные, масляные, нитроцеллюлозные, эпоксидные, полиуретановые, полиакрилатные	Предназначаются для декоративного оформления салонов самолетов, мебели, приборов, машин, предметов бытового обихода и др.
Водостойкие	Эпоксизифирные, перхлорвиниловые, поливинилбутиральные	Устойчивы к длительному действию пресной воды; применяются для защиты внутренних поверхностей металлических емкостей для воды, водопроводов
Маскировочные	Перхлорвиниловые, эпоксидные, полиакрилатные	Уменьшают видимость окрашенного предмета; применяются для окраски военной техники
Художественные	Лаковое, льняное и подсолнечное масла	Отмечаются исключительной светостойкостью, яркостью и чистотой цвета

6.2. Формирование и разрушение лакокрасочного покрытия

Лакокрасочное покрытие не всегда выглядит «свежим», ярким и сохраняет свои защитные свойства. Проходит время и можно увидеть, что оно потускнело, изменило цвет, кое-где даже появились пузырьки, пленка растрескалась и шелушится. Обычно полагают, что во всем виновато плохое качество лакокрасочного материала, а процесс окраски, процесс формирования покрытия здесь ни при чем, что он весьма прост и не заслуживает серьезного внимания. Однако это далеко не так.

Условия эксплуатации лакокрасочных покрытий весьма разнообразны. Покрытия на поверхности сельскохозяйственных машин подвергаются воздействию ядохимикатов, горючих и смазывающих веществ, абразивному воздействию пыли; покрытия на химической аппаратуре – действию кислой и щелочной сред, органических веществ и агрессивных газов; покрытия на поверхности кораблей – длительному воздействию морской воды, фауны и флоры морей. В результате воздействия отдельных факторов или их комплекса лакокрасочные покрытия стареют, т. е. в них протекают деструктивные процессы, приводящие к полному разрушению покрытия. Продление жизни лакокрасочного покрытия – задача огромной важности. При увеличении срока службы лакокрасочного покрытия хотя бы на 25 % ежегодная экономия лакокрасочных материалов составит несколько сот тысяч тонн при одновременном сокращении окрасочных и ремонтных работ, не говоря уже о продолжительности простоя оборудования и надежности эксплуатации машин и механизмов.

Чтобы разобраться в механизме защитного действия лакокрасочного покрытия, необходимо проследить за процессами, которые протекают при его формировании и старении.

Для формирования покрытия надо взять кисть, окунуть ее в предварительно размешанный лакокрасочный материал, а затем тщательно нанести его на поверхность изделия. Окраска произведена и, казалось бы, должно получиться хорошее покрытие. Но хорошего покрытия нет или покрытие не удовлетворяет каким-то требованиям. Как только лакокрасочный материал нанесен на поверхность, начинается наиболее ответственный период в его жизни – процесс высыхания, т. е. превращение жидкости в твердое покрытие.

При высыхании лакокрасочного материала требуются специальные условия, зависящие от вида пленкообразующего покрытия. Например, при высыхании нитроцеллюлозных материалов недопустимы сквозняки, влажность воздуха должна быть не более 70 %, иначе покрытие может побелеть. Если пары растворителя не будут удаляться, то процесс высыхания приостановится, и материалы, высыхающие на открытом воздухе в течение часа, будут липкими еще через несколько суток. Для масляных красок нежелателен прямой солнечный свет, а в темноте они будут высыхать в 2–3 раза медленнее.

Допустим, вы выкрасили ящик алкидной эмалью изнутри и снаружи и закрыли крышку. На следующий день на внешней поверхности эмаль полностью высохла, внутри же остался влажный слой, так как растворитель из пленки не улетучился, а кислорода для окисления пленкообразования было недостаточно. Открыли крышку, и даже после этого эмаль сохла еще сутки вследствие того, что в ящике было недостаточно света.

Некоторые лакокрасочные материалы быстро высыхают при комнатной температуре, для высыхания других требуется длительное время, иные вообще не высыхают при комнатной температуре, а если и высыхают, то получается покрытие весьма низкого качества; такое покрытие быстро разрушается при эксплуатации.

Чтобы понять, почему происходит преждевременное разрушение лакокрасочного покрытия, необходимо подробнее рассмотреть процессы, происходящие в пленках при их высыхании.

На первой стадии высыхания лака растворитель испаряется с поверхности пленки. В этом случае скорость испарения зависит только от давления паров растворителя, температуры и влажности окружающего воздуха. На второй стадии высыхания испарение происходит уже из вязкого вещества – геля и диффузия молекул растворителя к поверхности пленки затруднена. Последняя стадия испарения – отверждение – протекает еще медленнее, так как молекулы растворителя удерживаются вследствие ассоциации с макромолекулами пленкообразующего вещества.

Большое влияние на скорость испарения растворителей оказывает концентрация их паров над поверхностью окрашенного изделия. Подобно тому, как медленно высыхает белье во влажную погоду, так же медленно испаряется растворитель, если его молекулы,

перешедшие в газообразное состояние, находятся над поверхностью пленки. Наличие паров влаги в воздухе также замедляет испарение растворителя. Поэтому для ускорения сушки необходимо своевременно удалять продукты испарения с помощью вытяжной вентиляции.

Повышение температуры ускоряет процесс формирования пленки, но в ряде случаев ухудшает ее физико-механические характеристики. Убедиться в этом можно на следующем примере.

Окрашенное нитроцеллюлозной, акриловой или перхлорвиниловой эмалью изделие сразу же после нанесения лакокрасочного материала помещают в сушильную камеру, где температура, например, 90...100 °С. При комнатной температуре такая пленка формируется за 12 ч, теперь же она высохнет за 30–40 мин. Процесс высыхания ускорился, но пленка получилась неровной, появилась «апельсиновая корка» и кратеры. Объясняется это следующим: с повышением температуры растворители быстрее удаляются из верхнего слоя эмали, вязкость которого резко увеличивается. Растворитель из нижнего слоя эмали не успевает продиффундировать через образующуюся пленку, раздувает ее, в результате образуются небольшие пузырьки, обычно диаметром 1...2 мм, которые поднимаются вверх под влиянием давления паров, лопаются и образуются кратеры. Пленка к этому моменту уже теряет текучесть, и образовавшиеся кратеры не могут заполниться эмалью. Если же давление паров в пузырьке недостаточно, то пузырек остается в пленке или на ее поверхности. Виды дефектов представлены на рисунке 15.

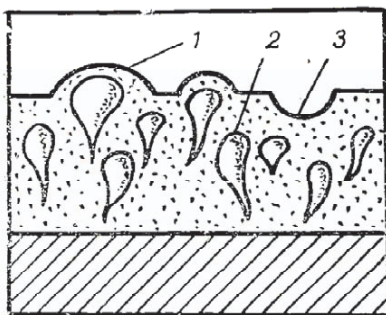


Рисунок 15 – Дефекты лакокрасочного покрытия в виде:

1 – бугорков; 2 – капилляров; 3 – кратеров

Одной из причин образования в пленке дефектов является воздух, находящийся в растворителях. При улетучивании растворителя он способствует возникновению пузырьков и даже капилляров, образуемых пузырьками, стремящимися выйти из пленки. Избавиться от этих дефектов можно введением в состав лакокрасочного материала труднолетучих растворителей, имеющих высокую температуру кипения, например, циклогексанола, бутилацетата и др. Регулировать процесс высыхания можно, поддерживая над поверхностью пленки определенную концентрацию паров растворителей.

Описанные выше дефекты можно устранить, перекрасив изделие. Но при формировании лакокрасочного покрытия могут образоваться и более существенные дефекты, которые трудно определить визуально. Таково растрескивание лакокрасочного покрытия, вызывающее в дальнейшем шелушение и разрушение. Причиной этого явления является наличие в пленке внутренних напряжений. Они возникают вследствие улетучивания растворителя и увеличения вязкости лакокрасочного материала в пленке. При этом макромолекулы пленкообразующего вещества начинают сворачиваться, сжиматься.

Представим себе макромолекулу полимера в виде маленькой пружинки, находящейся в растворе в растянутом состоянии. По мере улетучивания растворителя пружинка постепенно сжимается, но высокая вязкость раствора этому препятствует. Вязкость будет возрастать медленно, пружинка успеет сжаться, и внутреннее напряжение в пленке будет незначительно. Если же вязкость возрастает быстро (легколетучие растворители), то пружинки-макромолекулы не успевают свернуться до полного высыхания пленки, и в ней поэтому возникнут внутренние напряжения. Прочность пленки окажется пониженной, и в ней могут появиться трещины, которые в конце концов приведут к разрушению покрытия. Может быть и так: пленка цела, на ней нет трещин, но она находится в напряженном состоянии, внутренние напряжения существуют и действуют, и со временем пленка разрушается. Причем толчком к разрушению может послужить, например, резкое охлаждение, когда к имеющимся в пленке внутренним напряжениям добавляются термические напряжения, возникающие вследствие разности коэффициентов линейного расширения подложки-металла и лакокрасочной пленки.

Все сказанное приводит к выводу о необходимости ослабить внутренние напряжения для продления жизни покрытия. Вероятно,

надо создать также условия, в которых макромолекулы смогли бы в процессе формирования пленки вернуться в свое привычное состояние, т. е. свернуться. Для этого необходимо, чтобы растворитель возможно дольше находился в пленке.

Предположим, в полимер введено вещество (пластификатор), играющее роль смазки, которая дает возможность макромолекуле свободно свернуться. Однако роль пластификатора не ограничивается только этим. Линейные макромолекулы, как известно, связаны между собой силами Ван-дер-Ваальса; чем ближе друг к другу расположены молекулы, тем энергичнее действуют эти силы. В растворе молекулы полимера находятся на значительном расстоянии друг от друга и не испытывают действия этих сил. По мере улетучивания растворителей молекулы сближаются, и тогда эти силы начинают действовать. Пластификатор, находясь между молекулами полимера, ослабляет действие сил Ван-дер-Ваальса и тем самым дает возможность макромолекулам свернуться.

Поскольку пластификаторы представляют собой летучие в условиях формирования лакокрасочного покрытия соединения, то возникает вопрос: что станет с пленкой, если пластификатор улетучится. В этом случае в пленке возникнут внутренние напряжения, она сделается хрупкой и начнет разрушаться.

При энергичном испарении растворителей с окрашиваемой поверхности отводится значительное количество тепла. Чем быстрее улетучивается растворитель, тем сильнее охлаждается поверхность, с которой он испаряется. Резкое, даже кратковременное охлаждение может вызвать конденсацию влаги из окружающего воздуха на поверхности еще не просохшей пленки. Капли влаги на поверхности пленки смешиваются с еще не испарившимся растворителем и снижают растворимость полимера, т. е. вызывают его коагуляцию в верхнем слое пленки. В результате получается матовая пленка с белесоватым оттенком. Это плохо, но исправимо: нанесем из краскораспылителя слой активного труднолетучего растворителя, и верхний побелевший слой эмали растворится в нем, пленка снова станет гладкой и блестящей. При высыхании необратимых покрытий происходят два процесса: улетучивание растворителей (или расплавление порошка) – поликонденсация и окисление. Процессы поликонденсации и полимеризации протекают более полно при повышенных температурах. Однако не всегда можно подвергать изделие сушке при высоких тем-

пературах. В этом случае для окраски изделия применяют лакокрасочные материалы, которые отверждаются при комнатной температуре, если в их состав ввести так называемые отвердители.

Примером могут служить эпоксидно-полиамидные лакокрасочные материалы, отверждающиеся при взаимодействии аминогрупп полиамидной смолы, а также полиуретановые эмали, отверждающиеся при взаимодействии полиизоцианатаполиэфиром. Такие материалы поставляют в виде двух компонентов – основы и отвердителя, смешиваемых в строго определенных соотношениях непосредственно перед применением.

Хорошее качество покрытия, его долговечность зависят не только от условий, при которых получают покрытие, но и от того, насколько прочно оно связано с подложкой, т. е. от адгезии. Множество примеров свидетельствует о том, что плохая адгезия является одной из главных причин разрушения покрытий. Например, недостаточная адгезия является причиной того, что при увлажнении под пленкой появляются пузыри, что при охлаждении покрытие растрескивается и отстает от поверхности, что при ударе по окрашенной поверхности пленка отслаивается.

Существует несколько теорий, объясняющих природу адгезии. Наиболее распространенная из них – адсорбционная. Сущность ее заключается в следующем. При нанесении раствора полимера на гладкую поверхность он растекается по ней, а затем начинается диффузия больших макромолекул полимера к поверхности подложки. При этом полярные группы молекул или группы, способные образовывать водородные связи, приближаются к соответствующим группам молекул подложки. Когда расстояние между молекулами становится меньше 0,5 нм ($5 \text{ \AA}$), начинают действовать силы Ван-дер-Ваальса, которые и обуславливают необходимую адгезию. Молекулярное взаимодействие возможно только тогда, когда полимер и подложка содержат полярные функциональные группы. Так, покрытия на основе алкидных и эпоксидных материалов, имеющие функциональные группы COOH или OH , отличаются хорошей адгезией к стали, а покрытия на основе перхлорвиниловых и фторопластовых материалов с малой полярностью и не содержащие функциональных групп характеризуются плохой адгезией.

Адсорбционная теория, однако, не объясняет, почему адгезия лакокрасочных покрытий повышается с увеличением шероховатости поверхности. На этот вопрос отвечает механическая теория, согласно которой адгезия обусловлена затеканием раствора полимера в мельчайшие поры поверхности и его заклиниванием там.

Как же происходит сцепление слоев лакокрасочных покрытий между собой? Не зная этого, маляры-любители, а нередко и специалисты совершают ошибки при нанесении лакокрасочного материала на старое покрытие, в результате чего происходит отслаивание нового покрытия.

Для возникновения адгезии между двумя полимерами необходимы определенные условия. Во-первых, молекулы одного полимера должны диффундировать в другой. Это возможно, если слой старого лакокрасочного покрытия способен растворяться в растворителе, который входит в состав наносимого материала. Во-вторых, должна происходить диффузия молекул наносимого материала в подложку. В-третьих, в подложке и наносимом материале должны содержаться функциональные группы, способные к химическому взаимодействию друг с другом.

Например, адгезия между перхлорвиниловой и нитроцеллюлозной эмалями не возникает потому, что нитроцеллюлозная эмаль только набухает, а не растворяется в перхлорвиниловой; кроме того, между ними из-за отсутствия требуемых функциональных групп не происходит химическое взаимодействие.

Для того чтобы перхлорвиниловая эмаль хорошо сцеплялась с нитроцеллюлозной, необходимо нанести на нитроцеллюлозные покрытия подслой в виде тонкого слоя лака на основе акрилового сополимера, содержащего активные функциональные группы COOH , обеспечивающие адгезию этого лака к пленке нитроцеллюлозной эмали. Затем на лак наносят перхлорвиниловую эмаль, которая растворяет поверхность лака, после чего происходит взаимная диффузия полимеров и образуется прочная адгезионная связь между слоями.

Для улучшения адгезии лакокрасочного покрытия к металлу на его поверхности создают оксидные, фосфатные и другие пленки, обладающие хорошими адсорбционными свойствами.

Бывают случаи, когда адгезия отсутствует не только между разнородными материалами, но и между слоями покрытия из одного и того же материала. Это происходит, когда слой старого покрытия становится нерастворимым.

Таким образом, в лакокрасочном покрытии одновременно существуют взаимоисключающие явления: внутренние напряжения ($\sigma_{вн}$), способствующие разрушению полимерной пленки, и силы адгезии ($\sigma_{ад}$), стремящиеся удержать пленку на поверхности окрашенного предмета. От того, как поведет себя лакокрасочное покрытие в сложившейся ситуации, важную роль играет прочность ($\sigma_{пр}$) полимерной пленки. Возможны случаи, когда покрытие целиком отделяется от поверхности металла, когда пленка растрескивается и отделяется от поверхности только на некоторых участках, когда она растрескивается, но удерживается на поверхности, и, конечно, идеальный случай, когда покрытие длительное время остается без изменений.

Исследуя характер разрушений различных лакокрасочных покрытий, ученые установили, что в одном материале трудно сочетать все необходимые свойства (высокая адгезия, прочность пленки и не большие напряжения).

Наиболее полно выполняются условия, если дополнительно нанести слой грунтовки (на подготовленную соответствующим образом поверхность), а уже на нее эмаль, лак или краску. Так, для получения долговечного покрытия стальной кузов автомобиля подвергают фосфатированию, затем грунтуют алкидной грунтовкой и окрашивают меламиноалкидной эмалью. Такое покрытие служит годами, так как все его слои имеют высокую адгезию друг к другу и к поверхности металла, а внутренние напряжения невелики, т. е. $\sigma_{ад} > \sigma_{вн}$, а $\sigma_{пр} > \sigma_{вн}$.

Долговечность лакокрасочных покрытий в значительной степени зависит от воздействия многих факторов: солнечного света, тепла и холода, влаги и агрессивных веществ, механических нагрузок, бактерий, грибков и др. Под влиянием этих факторов покрытия утрачивают эластичность, снижают прочность, растрескиваются, шелушатся и, наконец, полностью разрушаются.

Под действием солнечного света, кислорода, воздуха и других факторов протекают два процесса: деструкция полимера, при которой длинные линейные молекулы разрываются, т. е. распадаются на более короткие, и структурирование (сшивание), т. е. соединение макромолекул поперечными связями. При этом, естественно, такие свойства покрытий, как эластичность и прочность, ухудшаются.

Деструкция полимера под влиянием солнечного света устраняется в присутствии кислорода: происходит фотоокисление полимера.

Периодическое увлажнение также значительно ускоряет разрушение пленкообразующего вещества солнечными лучами.

Под действием воды и ветра происходит окончательное разрушение пленки, пигмент освобождается из «оков» связующего вещества, легко вымывается дождем и уносится ветром. Сначала глянцевая пленка эмали делается матовой (мелеет), через два года пигмент легко стирается с поверхности, а через три года пленка становится тоньше на 25...30 % (рисунок 16).

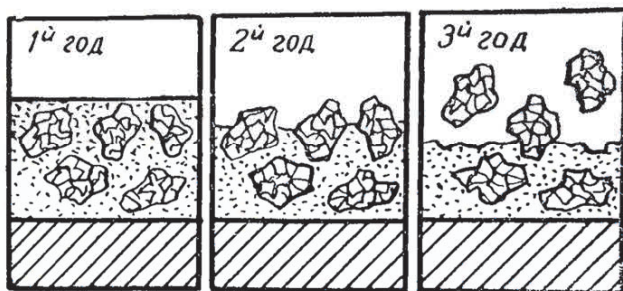


Рисунок 16 – Разрушение (меление) лакокрасочной пленки:

1-й год – глянцевая пленка; 2-й год – матовая пленка;

3-й год – частицы пигмента выпадают из пленки

А что происходит с пленкой лакокрасочного покрытия при нагревании и охлаждении? В первом случае могут протекать такие химические реакции, как полимеризация, поликонденсация, термоокислительная деструкция. Во втором случае никаких химических реакций нет, но полимер переходит в стеклообразное состояние, т. е. делается хрупким. Хрупкая пленка легко разрушается даже при небольшой вибрации, ударах или под действием внутренних напряжений, возникших в результате разности термических коэффициентов линейного расширения пленки и подложки.

6.3. Покрытия на основе лакокрасочных материалов

С давних времен лаки и краски использовались для покрытия изделий из различных материалов. Люди знали, что лакокрасочные покрытия не только придают изделиям привлекательный вид, но и защищают дерево от гниения, а металлы – от коррозии.

До 20-х годов XX века мировая лакокрасочная промышленность основывалась в основном на природных пленкообразующих веществах. С широким развитием химии высокомолекулярных соединений и промышленного производства синтетических смол для изготовления лаков, красок и полимерных покрытий широкое применение получили синтетические пленкообразующие вещества, которые на данный момент времени практически полностью вытеснили из этой области животные и природные масла.

Несмотря на то что история лакокрасочной промышленности уходит в глубокую древность и в настоящее время она стала массовым производством, исследовательские работы, направленные на изучение способов технологического обеспечения долговечности лакокрасочных покрытий, с учетом применения современных полимерных материалов, развиты недостаточно. Многие характеристики покрытий изучаются методами, носящими характер технологических проб.

Так, например, долговечность покрытий определяется визуальными наблюдениями за их поведением в различных условиях эксплуатации. Ясно, что такие исследования не позволяют получить достаточно обширную информацию о процессе разрушения покрытий.

Количество лакокрасочных материалов, потребляемых в транспортной отрасли, в том числе в сельском хозяйстве, очень велико и зависит от срока службы получаемых покрытий. Долговечность лакокрасочных покрытий определяется химической природой входящих компонентов в пленку, физико-химическими и механическими свойствами покрытия: адгезией, прочностью, эластичностью, проницаемостью и устойчивостью в процессе эксплуатации покрытий.

В покрытиях, сформированных на жестких подложках, возникают внутренние напряжения, которые понижают прочность и адгезию пленок, и поэтому сокращают срок службы покрытий.

Кроме того, как и все полимерные материалы, лакокрасочные покрытия в процессе эксплуатации подвергаются старению. Старением называется самопроизвольное изменение технических свойств пленок во времени. Причиной старения являются физические, химические и физико-химические процессы, происходящие в покрытии под влиянием различных факторов: света, тепла, воды, кислорода, механических воздействий и прочего.

До настоящего времени старению лакокрасочных покрытий уделялось значительное внимание, главным образом, с точки зрения

изучения химической стороны происходящих процессов и частично физико-механических свойств. Но, несмотря на это, эти исследования не давали возможности установить механизм разрушения покрытий с целью прогнозирования их долговечности.

Все химические процессы, значительно активизируются механическими напряжениями, однако до сих пор этому вопросу уделялось мало внимания.

К настоящему времени известно много работ, посвященных изучению внутренних напряжений. Большинство из них проводилось на модельных системах (желатин, нитроцеллюлоза и другие), а внутренние напряжения изучались, главным образом, на стадии формирования покрытий.

В сельскохозяйственной отрасли главной причиной преждевременного разрушения покрытий при эксплуатации техники являются именно внутренние напряжения. Поэтому изучение внутренних напряжений в процессе старения покрытий и установление механизма их разрушения (растрескивания) является актуальной задачей, требующей ее постановки и решения.

Поэтому основным направлением исследования в настоящей работе является изучение внутренних напряжений, образующихся в промышленных образцах лакокрасочных покрытий при их формировании и старении, и выяснению их влияния на процесс разрушения покрытий с целью повышения их долговечности в сельскохозяйственной отрасли.

Решение этой задачи потребовало исследования изменений внутренних напряжений и физико-механических свойств алкидных и эпоксиполиэфирных покрытий при их формировании и старении. Долговечность полимерных и лакокрасочных покрытий в сельскохозяйственной отрасли зачастую определяется потерей ими механической устойчивости – растрескиванием или отслаиванием. Для покрытий, эксплуатирующихся в широком диапазоне температур, потеря механической устойчивости является ведущим видом разрушения. Опыт показал, что защитные покрытия для таких изделий не могут сколько-нибудь успешно создаваться без проведения специальных исследований.

Несмотря на это, следует отметить отсутствие работ, посвященных изучению закономерностей механического разрушения и разработке научно обоснованных методов и путей создания покрытий с достаточной механической устойчивостью. Анализ опубликованных

работ показал, что в подавляющем большинстве случаев причиной самопроизвольного растрескивания или отслаивания покрытий являются внутренние напряжения, возникающие в них на стадии формирования и последующей эксплуатации.

Исследования отверждения покрытий и возникновения в них внутренних напряжений проводили В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, П. И. Зубов, С. А. Шрейнер, С. В. Якубович и Ю. М. Малинский, но в данных работах не исследован вопрос аналитической зависимости между физико-механическими и механическими свойствами покрытий и внутренними напряжениями на стадии отверждения.

Таким образом, вопрос изучения механизма формирования полимерных и лакокрасочных покрытий по-прежнему остается актуальным и требует дальнейшего изучения, включая совершенствование экспериментальных методов исследований.

6.4. Основные аспекты исследования лакокрасочных материалов и покрытий техники

Лакокрасочные материалы (ЛКМ), окрашенные элементы, а также отделенные от них части вещества лакокрасочной природы зачастую являются важными носителями информации об условиях эксплуатации машин. Некоторые из таких объектов приобщаются к экспертному заключению в качестве контрольных проб и образцов.

Таковыми объектами являются:

- частицы лакокрасочных материалов или покрытий (ЛКП) различных размеров и форм, отделенные от предметов с окрашенной поверхностью, при оценке экспертами уровня технологического обеспечения долговечности лакокрасочных покрытий при производстве техники;
- отдельные объемы сыпучих или жидких ЛКМ (резервуар с лакокрасочным материалом, который применялся для окраски техники), а также определенные компоненты, входящие в ЛКМ (связующие, пигменты, прочие наполнители), использовавшиеся в процессе изготовления ЛКМ на этапе технологического обеспечения задаваемых свойств того или иного ЛКП;
- определенные совокупности окрашенных элементов или объемов жидких (сыпучих) лакокрасочных материалов.

Исследования лакокрасочных материалов и покрытий можно разделить на два основополагающих вида:

- исследование жидких и сыпучих материалов;
- исследование уже сформированных покрытий.

Исследование сформированной окрашенной поверхности или отдельно взятых объемов лакокрасочных материалов не всегда имеет определенный характер и четкую структуру поэтапного выполнения технологических процессов. О свойствах исследуемого объекта, в большинстве случаев проводимых на сегодняшний день исследованиях, судят по результатам изучения его образцов и проб. В связи с этим в качестве объектов исследования следует рассматривать и такие образцы, как соскобы ЛКП с окрашенной поверхности техники.

К объектам исследований также необходимо относить эталонные образцы.

Конкретная система ЛКП, нанесенная на технику в заводских условиях машиностроительного производства, определяет его основное эксплуатационное назначение (например, для машин определенной марки, модели, модификации и года выпуска используется конкретный ассортимент ЛКМ, а также предусмотрена строго определенная технология их нанесения).

ЛКП и их структурообразующие материалы несут в себе информацию об условиях эксплуатации машин. По образцу покрытия, отделенному от исследуемой техники, можно наблюдать отображения индивидуального микрорельефа поверхности окрашенного предмета.

Образцы ЛКП, предоставленные на исследование в лабораторных условиях, позволяют определить структурные видоизменения объекта на межкомпонентном или даже на молекулярном уровне, например, факт ремонтной окраски поверхности техники или частичной подкраски поврежденных элементов.

Именно такое разделение является наиболее логичным и теоретически обоснованным подтверждением того, что принципиальные структурные и межмолекулярные различия агрегатных состояний вещества соответствующих объектов определяют ключевые особенности методик и подходов к их исследованиям. Лакокрасочные материалы по своей природе и определению являются жидкими (полужидкими, сыпучими), а лакокрасочные покрытия, в отличие от первых, — твердыми, пленкообразными, хрупкими или пластичными по своей

структуре. Лакокрасочным материалам, как правило, присущи только субстанциональные маркерные признаки, а покрытиям – еще и стабильные признаки структуры поверхности и внутреннего строения (толщина слоев, их количество). Все фактические данные, имеющие значение в рамках проведения исследования, составляют предмет экспериментальной оценки.

Таким образом, к частным задачам исследований ЛКМ и ЛКП техники относятся:

- 1) установление принадлежности частиц ЛКМ или ЛКП исследуемого объекта;
- 2) определение механизма образования следа – наслоения ЛКМ или частиц ЛКП в случае исследования покрытий;
- 3) определение факта и технологии окраски исследуемого объекта.

Исследования лакокрасочных материалов и покрытий с целью обеспечения надежности машин на данный момент находятся в стадии становления научных (теоретических) основ. Данные основы формируются на стыке машиностроительных, сельскохозяйственных и естественно-научных дисциплин.

Основные определяющие свойства объекта исследования формируются на стадии производства ЛКМ, а также во время нанесения ЛКП на технику.

Как видно из рисунка 17, источниками свойств объектов (например, ЛКП предмета) являются: природа (вид, марка) ЛКМ и их совокупности, формирующие систему покрытия; технологические процессы нанесения ЛКП на предмет (например, определенный способ окраски и режим сушки).

В свою очередь, признаки ЛКМ, отобразившиеся в ЛКП предмета, обусловлены составом образующих его компонентов и технологическими процессами переработки их в материал.

Различные внутренние и внешние факторы оказывают воздействие на исследуемый объект в течение всего времени его работоспособности.

Претерпевают значительные изменения имеющиеся и появляются его новые свойства. На всех этапах существования объекта у него формируются признаки, называемые приобретенными. Они зависят от видов воздействия, оказываемых на объект исследования, его природы и агрегатного состояния.

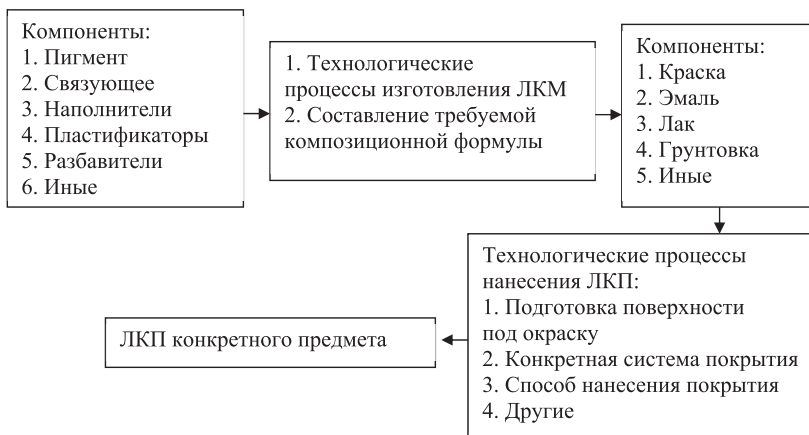


Рисунок 17 – Возникновение свойств лакокрасочных покрытий

Абразивное воздействие частиц среды эксплуатации (песок, пыль), условия эксплуатации и ухода за объектом (хранение, мойка, механическая очистка) являются причинами образования царапин ЛКП.

Причиной разрушения (старения) ЛКП предмета являются воздействия инфракрасного излучения, воды, света, которые приводят к образованию белесоватости, меления, тонкого налета, потускнению пленки, отслаиванию и растрескиванию.

Изменения ЛКП при старении в атмосферных условиях связаны с химическими процессами структурообразования (появление структурной неоднородности, изменение надмолекулярных структур полимера).

При исследовании ЛКМ и ЛКП данные признаки могут способствовать и в то же время препятствовать решению поставленных задач. Наиболее важными являются время, когда были сформированы рассматриваемые признаки, и характер поставленной задачи. Изучение приобретенных признаков с целью их классификации зачастую не дает никаких результатов, либо делает невозможным решение задачи исследования. К примеру, ЛКМ, пострадавшие от воздействия чрезвычайно высоких температур, становятся не пригодными для установления их марки.

Все признаки, приобретаемые объектом после изучения его свойств в исследуемом событии, классифицируются как «нежела-

тельные» ввиду того, что их появление влечет за собой невозможность его дальнейшего изучения (к примеру, перекраска изучаемого объекта).

Приведенные аспекты формирования приобретенных признаков и свойств ЛКМ и ЛКП позволяют выявить многокритериальный характер их изучения, в котором отдельно классифицируются признаки промежуточных и конечных объектов. Рассмотрим идентификационное исследование ЛКП.

Относительно покрытия исследуемого предмета промежуточными объектами могут являться:

- определенный источник появления предмета с нанесенной окраской (описывается на основании технологических особенностей процесса окраски и разнообразия применяемых ЛКМ);
- определенный источник происхождения ЛКМ (рецептурные признаки);
- объемы применяемых материалов (особенности состава).

Компоненты состава ЛКМ и посторонние включения в ЛКП предмета также рассматриваются в виде промежуточных объектов.

Исследуя субстанционные и морфологические свойства ЛКП, необходимо дать оценку, каким признаком характеризуется тот или иной промежуточный объект и проанализировать значимость каждого из признаков по отношению к конечному объекту исследования.

Надо учитывать тот факт, что ЛКМ и ЛКП в качестве объектов проводимого исследования не соответствуют по своей природе элементам материальной обстановки. ЛКМ зачастую является веществом, содержащимся в определенной емкости, а ЛКП – неотъемлемой частью конкретного предмета. Ввиду этого они рассматриваются как промежуточные объекты в отношении техники. Данный подход позволяет комплексно оценить значимую информацию, получаемую в результате изучения следов контактного взаимодействия предметов. Он дает возможность проведения исследования объекта в рамках определенного исследования (морфология и структура ЛКМ и ЛКП, признаки состава). Довольно часто исследование ЛКМ и ЛКП выполняется в рамках проведения комплексных экспертиз. Все результаты исследования промежуточного объекта необходимо оценивать в качестве отдельного признака, присущего конечному объекту при анализе полученных выводов комплексного исследования ЛКМ и ЛКП.

Рассмотрение совокупности промежуточных объектов приводит к получению информации о предмете исследования. К примеру, таким промежуточным объектом может рассматриваться каждый слой ЛКМ перекрашенной поверхности техники. Во многих случаях можно констатировать тождество при определении объекта по многослойной частице ЛКП даже в случае, когда по отношению к каждому слою установлена только общая принадлежность по групповым или родовым признакам. Случайный или закономерный характер возникновения значимости признаков присущи для целей исследования ЛКМ и ЛКП техники.

Основная совокупность закономерных признаков формируется на стадии возникновения (изготовления) объекта и предопределяется его целевым назначением. Так, наличие трехслойной системы ЛКП, нанесенной в заводских условиях из материалов определенного состава, закономерно характеризует ЛКП, а содержание в исследуемом веществе связующего материала, пигмента и (или) наполнителя является закономерным признаком ЛКМ. К этой категории признаков относятся изменения состава, структуры и морфологии покрытия, протекающие под действием естественных факторов внешней среды (для ЛКП – меление, выветривание, потеря блеска; для ЛКМ – появление продуктов деструкции веществ).

Наибольшую значимость в процессе решения идентификационных задач имеют признаки случайного происхождения. Так, индивидуальная идентификация элементов материальной обстановки по свойствам отделенных от них частей лакокрасочных материалов или покрытий возможна только в том случае, если действие случайных факторов привело к формированию неповторимого комплекса признаков состава материалов, морфологии и структуры (строения) покрытий. Признаки случайного происхождения возникают часто уже на стадии изготовления объекта. При этом случайные факторы могут проявить себя не только при кустарном, но и при заводском способе производства.

Технологическими условиями на изготовление лакокрасочных материалов допускаются, например, замены одних сырьевых компонентов другими, иногда даже не указанными в рецептуре; нередко имеют место нарушения режимов нанесения или сушки покрытий предметов, что влечет за собой появление дефектов окраски (пятна, шагрень, всплывание пигмента, потеки) и следов их устранения (ло-

кальная перекраска). Случайный характер носит рельеф (микрорельеф) поверхности окрашиваемого предмета, отображающийся на прилегающем к нему слое лакокрасочного покрытия.

Разнообразные и многочисленные признаки случайного происхождения формируются на окрашенной поверхности предмета при его эксплуатации (царапины, вмятины, очаги коррозии, посторонние наслоения).

Способность объекта в течение определенного промежутка времени сохранять признаки, необходимые и достаточные для идентификации, связываются с понятием идентификационного периода. Чем более устойчивыми являются свойства объекта (по отношению, например, к воздействию внешней среды либо к действиям, предпринимаемым по умышленному изменению), тем больше вероятность его идентификации. Лакокрасочные покрытия предметов и отвержденные частицы лакокрасочного материала проявляют достаточную устойчивость присущих им внешних и внутренних свойств к действию естественных факторов внешней среды и поэтому имеют значительную длительность своего идентификационного периода. Эти свойства часто сохраняются и при попытках умышленного их изменения. Так, например, на перекрашенных поверхностях техники удастся обнаружить, как правило, следы первоначальной ее окраски.

6.5. Классификация основных показателей качества и методов испытания лакокрасочных материалов и покрытий

Выбор показателей качества и методов оценки лакокрасочных материалов и покрытий predetermined уже самим наименованием (маркой) лакокрасочного материала, так как заложенная в обозначении материала буквенно-цифровая система характеризует не только химический состав основного пленкообразователя, входящего в состав материала, но и условия эксплуатации лакокрасочных покрытий. В таблице 23 предлагается принятая классификация лакокрасочных материалов по химическому составу основного пленкообразователя.

**Таблица 23 – Классификация лакокрасочных материалов
по химическому составу основного пленкообразователя**

Пленкообразователи	Условное обозначение
Алкидно-акриловые	АС
Алкидно-уретановые	АУ
Алкидно-фенольные	АФ
Ацетатцеллюлозные	АЦ
Ацетобутиратцеллюлозные	АБ
Битумные	БТ
Бинилацетиленовые и дивинилацетиленовые	ВН
Глифталевые	ГФ
Канифольные	КФ
Каучуки	КЧ
Копалы	КП
Кремний органические	КО
Ксифталевые	КТ
Масла	МА
Масляно- и алкидностирольные	МС
Меламиновые	МЛ
Мочевинные (карбамидные)	МЧ
Нефтеполимерные	НЧ
Нитратцеллюлозные	НЦ
Пентафталевые	ПФ
Перхлорвиниловые и поливинилхлоридные	ХВ
Полиакриловые	АК
Полиамидные	ПА
Поливинилацетальные	ВЛ
Поливинилацетатные	ВА
Полиимидные	ПИ
Полиуретановые	УР
Полиэфирные:	
✓ ненасыщенные	ПЭ
✓ насыщенные	ПЛ
Силикатные	ЖС
Сополимеры:	
✓ винилацетатные	ВС
✓ винилхлоридные	ХС
Фенолоалкидные	ФА
Фенолоформальдегидные	ФЛ
Фторопласты	ФП
Фуриловые	ФР

Продолжение таблицы 23

Хлорированный полиэтилен ХП	ХП
Циклогексаноновые	ЦГ
Щелочные	ШЛ
Эпоксидные	ЭП
Эпоксифирные	ЭФ
Этилцеллюлозные	ЭЦ
Янтарь	ЯН

Все приведенные выше ЛКМ необходимо, в зависимости от их основы, свести в следующие группы:

- природные смолы (к примеру, канифольные);
- синтетические полимеры (к примеру, полиакриловые);
- на основе эфиров целлюлозы (например, нитратцеллюлозные).

Следует отметить, что даже если назначение лакокрасочного покрытия весьма узкое (например, обеспечение декоративно-защитных свойств покрытий в атмосферных условиях), требуется уточнить, условия какого климата при испытании необходимо воспроизвести – холодного, умеренного или тропического. Еще большая конкретизация свойств требуется в том случае, когда покрытия эксплуатируются в сложных условиях, например, при защите изделий от одновременного воздействия химически агрессивных сред и климатических факторов. Классификация ЛКП по группам эксплуатации приведена в таблице 24.

Свойства лакокрасочных покрытий определяются строением и структурой пленкообразующих веществ, пигментов и наполнителей, т. е. основных компонентов, входящих в состав лакокрасочного материала, а также различных модифицирующих добавок (отвердителей, поверхностно-активных веществ, растворителей), обуславливающих структуру лакокрасочной системы и свойства покрытия.

Таблица 24 – Классификация ЛКП по группам эксплуатации

Группа эксплуатации	Классификация материалов по назначению	Эксплуатационные условия
1	Атмосферостойкие	Невосприимчивые к разным климатическим факторам, эксплуатируемые на открытых пространствах
2	Ограниченно атмосферостойкие	Эксплуатируемые под навесами и в неотапливаемых помещениях
3	Консервационные	Используемые для кратковременной защиты окрашенной поверхности при производстве, перевозке и хранении
4	Водостойкие	Устойчивые к воздействию паров пресной воды, а также морской воды
5	Специальные	Обладающие особыми свойствами: стойкость к рентгеновским и другим видам излучений; флуоресцентные; противобообрастающие; терморегулирующие; материалы для окраски кож, резин, пластмасс, пропитки тканей
6	Маслобензостойкие	Устойчивые к воздействию консистентных смазок и минеральных масел, керосина, бензина и другой нефтехимии, содержащей менее 20 % ароматических соединений
7	Химически стойкие	Устойчивые к воздействию щелочей, кислот, и различных жидких химических реагентов и их паров
8	Термостойкие	Устойчивые к воздействию высоких температур
9	Электроизоляционные	Эксплуатируемые при воздействии электрического тока, электрической дуги и поверхностных разрядов

В зависимости от назначения изделия или сооружения и конкретных условий их эксплуатации, необходимо, чтобы лакокрасочные материалы и системы покрытий на их основе обладали определенным комплексом заданных свойств. В общем виде эти свойства можно классифицировать на технологические, реологические, физико-механические, структурные, специальные, антикоррозионные, декоративные и атмосферостойкие.

Реологические свойства включают вязкость растворов и расплавов, плотность, упругость и пластичность материала.

Технологическими свойствами определяются оптимальные значения дисперсности, укрывистости, седиментации и розлива материала.

К структурным параметрам относятся молекулярная масса пленкообразователя, плотность полимерной сетки, температура стеклования, морфология и размер надмолекулярных образований.

Физико-механические свойства определяются прочностными показателями пленок и покрытий (прочность пленок при разрыве и удлинении, прочность покрытий при изгибе и ударе), эластичностью и износостойкостью.

К специальным свойствам относятся электрические, теплофизические, терморегулирующие, противообрастающие и другие характеристики материалов и покрытий.

Декоративные свойства определяются сохранением первоначального внешнего вида покрытий, цвета и блеска, а также устойчивостью к процессу меления и воздействию атмосферной пыли и грязи.

Антикоррозионные свойства покрытий характеризуются высокой устойчивостью к воздействию различных агрессивных сред: воды, растворов неорганических и органических кислот, щелочей, солей, растворителей; низкой газо-, паро-, водопроницаемостью; высоким омическим сопротивлением, низкой электрической емкостью. Атмосферостойкость – свойство покрытий противостоять различным климатическим факторам: повышенной влажности и температуре, солнечной радиации, различным загрязнениям атмосферы (хлоридам, диоксиду серы, пыли).

Таким образом, свойства ЛКМ и ЛКП включают большое количество показателей, с целью оценки которых существуют различные методики испытаний. Существуют прямые и косвенные методики

оценки свойств покрытий. Прямые методы позволяют количественно определить показатель в требуемых единицах измерения. Косвенные методы дают возможность визуальной оценки состояний покрытий (либо их изменения) и определения размеров полученных разрушений (глубина, длина, ширина). С их помощью также возможно балльное описание степени разрушения покрытий.

6.6. Показатели качества лакокрасочных материалов и покрытий техники

ХТС (характеристические технические свойства), являющиеся совокупностью свойств ЛКМ и ЛКП (декоративных, технологических, антикоррозионных и других), применяют с целью обоснования выбора показателей качества ЛКМ и ЛКП техники в зависимости от ее эксплуатационных условий. Важным является определение весо-мости каждого показателя, а также их минимального количества, достаточного для проведения исследования с требуемым качеством. Общий подход к обоснованию выбора показателей качества лакокрасочных материалов был рассмотрен для покрытий, эксплуатируемых в атмосферных условиях, что характерно при эксплуатации техники. Для оценки весомостей ХТС использовался метод экспертной квалитметрии. Была проведена оценка весомостей групп показателей, входящих в нормативно-техническую документацию на атмосферостойкие материалы, каждая из которых включает значительное число единичных показателей качества.

При анализе нормативно-технической документации было установлено, что некоторые показатели качества взаимосвязаны, характеризуют одно и то же свойство лакокрасочного материала и могут быть исключены из нормативно-технической документации или переведены в гарантийные показатели, требуемое значение которых достигается путем соблюдения рецептуры при изготовлении материала и технологических параметров при получении покрытий.

При определении ХТС для атмосферостойких покрытий методом экспертной квалитметрии проводят оценку весомостей показателей следующих свойств: технологических, физико-механических, декоративных, антикоррозионных.

Самым простым и зарекомендовавшим себя на практике является метод ранжирования, при использовании которого эксперт рас-

полагает показатели качества лакокрасочных материалов и покрытий в порядке их значимости.

Проведение экспертной квалитетрии осуществляется следующим образом. Специалистам, работающим в области разработки, изготовления и применения лакокрасочных материалов, рассылаются квалитетрические карты (около 30...40 экземпляров), состоящие из четырех таблиц в соответствии с приведенными выше четырьмя группами свойств.

В каждой группе приведены показатели, характеризующие данное свойство. В задачу эксперта входит расположить в каждой из четырех групп показатели качества по их значимости. В случае несогласия с приведенным в таблице распределением показателей по группам эксперт может перераспределить их по своему усмотрению и ввести любые другие показатели, которые считает необходимыми для оценки качества лакокрасочного материала и покрытия на его основе.

Для технологического контроля и обеспечения производства лакокрасочных покрытий и оценки их качества необходимо выбирать такие методы испытаний, которые дают возможность охарактеризовать как сам материал, так и покрытие на основе этого материала.

Методика испытаний должна выбираться в соответствии с назначением материала и условиями эксплуатации покрытий. При подготовке образцов к испытанию материал должен быть нанесен на подложки из реальных материалов, подлежащих защите (например, черные и цветные металлы, дерево, пластмассы), с соответствующей подготовкой поверхности перед нанесением лакокрасочного материала.

Основным условием при оценке качества покрытий является определение не только их исходных свойств, но и изменения этих свойств в процессе старения в различных условиях эксплуатации.

При испытании лакокрасочных материалов и покрытий решаются следующие задачи:

1. Изучение модельных систем для нахождения общих закономерностей, характеризующих свойства лакокрасочных материалов и покрытий. Эти данные позволяют распространять полученные закономерности с модельных систем покрытий на реальные лакокрасочные материалы, что является основой при разработке новых или модификации существующих материалов с целью повышения их качества.

2. Испытания вновь разрабатываемых материалов параллельно с испытанием лучших серийных материалов, выпускаемых отечественной промышленностью, или их зарубежными аналогами по расширенной программе, специально разработанной для этих целей, с учетом назначения материала и условий эксплуатации покрытий. В программе предусматривается оценка качества самого материала, выбор способа его нанесения, определение числа слоев и толщины покрытия, а также исходных показателей покрытий и изменения этих показателей в процессе ускоренных испытаний, имитирующих разные эксплуатационные условия: воздействия повышенных и знакопеременных температур, ультрафиолетовые воздействия, влияние агрессивных сред и климатических факторов.

3. Классические испытания на соответствие нормативно-технической документации, которые проводятся как при производстве, так и при применении лакокрасочных материалов в промышленных условиях, а также при контрольном и арбитражном анализе.

4. Испытание систем покрытий в разных эксплуатационных условиях для определения сроков службы ЛКП или предложения новых методов прогнозирования их долговечности путем сбора и обработки достаточного количества экспериментальных данных; в этом случае покрытия испытываются в природных условиях и по ускоренным (лабораторным) методам, имитирующим условия эксплуатации покрытий. Следует отметить, что при испытании лакокрасочных покрытий в природных условиях и по ускоренным методикам образцы должны быть подготовлены в одних и тех же условиях с соблюдением единой технологии определения технологических свойств лакокрасочного материала, подготовки окрашиваемой поверхности, способов нанесения и температурно-временных режимов формирования покрытий.

Лакокрасочные материалы и покрытия испытывают как в исходном состоянии, так и в процессе старения по методикам, позволяющим охарактеризовать отдельные свойства материалов и покрытий, а также с использованием комплексных методов, дающих возможность определить отдельные свойства материалов и покрытий.

Методы проведения испытаний включают в себя этапы определения отдельных показателей свойств ЛКМ и ЛКП, а также оценку видов их разрушений.

При разработке ускоренных методов испытания лакокрасочных покрытий предусмотрено использование математических методов планирования эксперимента и статистическая обработка полученных экспериментальных данных. Применение математической статистики при планировании эксперимента и оценка влияния различных факторов на защитные свойства покрытий дает возможность получить количественные критерии для выбора режимов ускоренных испытаний и разработки объективных ускоренных методов, в которых предусмотрено имитирование различных климатических условий.

Общее требование к ускоренным методам испытания покрытий состоит в том, чтобы механизм химических и физико-химических процессов, протекающих в покрытиях при старении в различных условиях эксплуатации и в условиях, их имитирующих, был идентичен или по крайней мере очень близок.

При выборе ускоренных методов испытания лакокрасочных покрытий должны быть соблюдены следующие условия:

1. Проведен анализ состава и свойств коррозионной среды, в которой эксплуатируется покрытие, с целью обоснования введения в методику агрессивных агентов определенных концентраций для интенсификации процессов старения покрытий в выбранных средах.

2. Обеспечены такие режимы испытаний, при которых создаются условия протекания процессов старения покрытий с большей скоростью, чем в природных условиях практически в течение всего испытания; при этом необходимо следить за температурой, так как при ее повышении может измениться механизм старения лакокрасочных покрытий.

3. Выбраны контролирующие параметры, определяющие основные свойства покрытий; режимы испытаний выбираются с учетом влияния условий испытаний на контролирующие параметры покрытий.

4. Методы и режимы испытаний для конкретных лакокрасочных покрытий выбираются с учетом их химического состава и структуры, а также допускаемых температур нагрева покрытия.

При лабораторных испытаниях необходимо создание стационарных условий как самих испытаний, так и процессов подготовки образцов к испытаниям:

1. При комнатных условиях испытания проводятся при температуре 20 ± 2 °C и относительной влажности воздуха 65 ± 5 %.

2. При проведении ускоренных испытаний покрытий аппараты и камеры должны работать в автоматически заданных режимах.

3. При параллельных испытаниях однотипных образцов покрытий технология их получения должна быть одной и той же (технологические параметры лакокрасочного материала, подготовка поверхности перед окрашиванием, способ нанесения материала, режимы формирования покрытий, толщина пленки). При подготовке образцов к испытанию на края пластин должен быть нанесен тот же материал, покрытие из которого испытывается.

4. Покрытия, сформированные при температуре 20 ± 2 °С, перед испытанием выдерживаются при температуре 20 ± 2 °С и относительной влажности воздуха 65 ± 5 % в течение 7 сут.; покрытия, отверждающиеся при повышенных температурах, перед испытанием выдерживаются в условиях, предусмотренных НТД.

5. Загрузка аппаратуры (гидростатов, термостатов, аппаратов искусственной погоды и других) производится однотипными по химическому признаку и физическому состоянию образцами лакокрасочных покрытий.

6.7. Водно-восковые составы

Для защиты ЛКП большой интерес представляют микровосковые составы на водной основе. Состав легко наносится на защищаемую поверхность окунанием, кистью или напылением.

Микровосковый состав нетоксичен, пожаровзрывобезопасен, образует сплошное пластичное восковое покрытие, не требует расконсервации техники. Восковое покрытие толщиной 15...355 мкм эффективно защищает от атмосферной коррозии и старения в течение 12 месяцев не только металлические поверхности, но и резинотекстильные и лакокрасочные покрытия.

Одним из эффективных средств временной защиты металлических изделий от атмосферных воздействий является применение универсальных микровосковых составов. Наряду с защитой металла от коррозии, они предотвращают старение ЛКП, резинотехнических и пластмассовых изделий. Изделия, законсервированные микровосковыми составами, не требуют расконсервации и имеется возможность визуальной оценки состояния законсервированной техники без удаления покрытия в течение всего периода хранения. Эти составы пред-

ставляют собой дисперсии воска либо в органическом растворителе, либо в воде.

В последние годы наметилась тенденция к применению для защиты металлоизделий тонкопленочных (восковых, полимерно-восковых) покрытий на водной основе.

Увеличение спроса в защитных составах на водной основе при временной консервации изделий, в частности, в защитных водно-восковых составах связано с тем, что они пожаробезопасны, не токсичны и технологичны в применении, отвечают повышенным требованиям по охране окружающей среды от загрязнения (при нанесении обычных покрытий, в рецептуре которых содержится до 60 % растворителя, в атмосферу выделяется 0,53 кг летучих органических соединений на литр наносимого материала) и бережному расходованию материальных ресурсов, обеспечивают защиту техники в условиях транспортировки и длительного хранения.

В качестве пленкообразующих веществ в защитных водно-восковых композициях используют парафины, микрокристаллические нефтяные воски, карнаубский воск, растительный воск, синтетический воск, монтан-воск, озокерит, петролатум, окисленный петролатум, эфирные воски, окисленные полиэтиленовые воски, окисленные парафиновые воски и другие.

Если необходимо, чтобы восковые покрытия выдерживали действие повышенных температур, то обычно увеличивают содержание твердых восков с температурой плавления выше 70 °С или, что чаще, к нефтяному воску добавляет полимерные высокоплавкие воска, различного рода сополимеры (моноолефина $C > 24$ и малеинового ангидрида, смесь полистирола и этилен-бутиленового сополимера, этилен-винилового, смесь метилметакрилата, этил-акрилата и метакриловой кислоты, этилена и винилацетата и другие полимеры, которые одновременно улучшают и пластичность восковых защитных покрытий.

Для улучшения морозоустойчивости покрытий в их составе уменьшают содержание твердого высокоплавкого воска в пользу низкоплавких восков и других углеводородных компонентов (минерального масла, жидкого полибутадиена).

Для повышения защитных свойств покрытий в водно-восковые и полимерно-восковые эмульсии вводят водорастворимые, водомаслорастворимые и маслорастворимые ингибиторы коррозии такие, как соли нефтяной кислоты типа: $R_1COONR_2R_3R_4$, где R_1 –алицикли-

ческий углеводородный радикал, R2 – алкил или алкения, C10-C24, R3R4 – водород или алифатический, или алициклический радикал C10-C24, наftenаты металлов IV группы, сульфонаты щелочных и щелочноземельных металлов, нитрит натрия, бура, амины, продукты окисленных твердых углеводородов (СЖК и их соли, окисленный парафин, окисленный петролатум и др.) и ряд других моно- и полифункциональных соединений, представлявших собой ингибиторы анодного действия (нефтяные и патетические сульфонаты щелочных и щелочноземельных металлов), катодного действия (амины, амиды, имиды, гетероциклические соединения с азотом в кольце) и ингибиторы водовытесняющего действия жирные кислоты и их соли, окисленный петролатум, окисленный церезин).

В последнее время в состав водоземulsionных защитных композиций стали вводить комбинированные ингибиторы коррозии, представляющие собой композицию, состоящую из маслорастворимых ингибиторов анодного, катодного и экранирующего действия, дающих синергетическое усиление защитных свойств покрытия, а также многофункциональные ингибиторы, молекулы которых содержат различные функционально активные группы.

Ассортимент ингибиторов коррозии, применяемых в нашей стране и за рубежом, непрерывно возрастает. Большое число сложных органических соединений, предлагаемых и используемых в качестве ингибиторов коррозии и принадлежащих к различным классам и группам веществ, во многом затрудняет разработку единой теории, объясняющей механизм их действия.

Считается, что при нанесении ингибированного покрытия на защищаемую поверхность металла, ингибиторы экранирующего действия вытесняют воду и электролиты с поверхности металла в объем защитного материала, а хемосорбционные ингибиторы (анодного и катодного действия) обеспечивают высокий уровень защитных свойств за счет образования на поверхности металла абсорбционно-хемосорбционных слоев этих ингибиторов на металле. Сформировавшийся слой защитного материала предохраняет металл от коррозии, благодаря механической изоляции его поверхности от влаги и кислорода воздуха (омическая составляющая). Кроме того, пленка покрытия тормозит развитие электрохимических процессов коррозии благодаря анодной и катодной поляризации (поляризационная составляющая). Проведенные исследования по определению общего,

оммического и поляризационного сопротивления под пленками защитных консервационных материалов на органической основе (масло, органический растворитель) показали, что доля омического сопротивления защитной пленки консервационных масел и ингибированных тонкопленочных покрытий невелика и составляет 1...5 %. Однако известно, что для защитных продуктов на водной основе, определяющей является омическая (изоляционная) составляющая защитного эффекта, так как значения омического сопротивления превышают значения поляризационного.

Кроме ингибиторов коррозии, защитные восковые композиции на водной основе содержат различного рода поверхностно-активные вещества, выполняющие роль эмульгаторов, от которого во многом зависят не только стабильность физико-химических свойств дисперсии, но и защитные свойства покрытий, формирующихся на поверхности после испарения воды. При изготовлении защитных восковых дисперсий применяют ионогенные, неионогенные и амфолитные эмульгаторы, а также и их смеси.

По патентным данным в качестве ионогенных эмульгаторов используют аммонийные мыла жирных кислот с числом атомов углерода от 12 до 24, аминные мыла – соли органических или минеральных кислот с такими аминами, как моноэтаноламином, триэтаноламином, изопропиламином, моноаминами с числом углеродных атомов от 10 до 30, диаминами с числом углеводородных атомов от 20 до 40, морфолином, пиперидином. Кроме того, используются соли жирной кислоты с числом атомов углерода от 14 до 24 и щелочного металла, хлоргидратлауриламины. Эмульсии, приготовленные с использованием аминных мыл, отличаются простотой приготовления, частицы получаются мелкодисперсными, за счет этого улучшается стабильность эмульсий при хранении. Такие эмульсии обладают незначительными щелочными свойствами. Недостатком аминных мыл является их гигроскопичность, вследствие чего снижаются защитные свойства покрытий во влажных средах.

Этого недостатка лишены восковые эмульсии, в которых в качестве (эмульгатора используют аммонийные соли или, как их называют в отдельных патентах «неустойчивые мыла». Эти мыла после нанесения состава и в процессе высушивания разлагаются на исходные вещества, аммиак улетучивается, а покрытие становится плотным, не смывается и не эмульгируется водой и обеспечивает долго-

срочную надежную защиту металлических поверхностей от атмосферной коррозии даже при тонком слое пленки.

Из неионогенных эмульгаторов особенно часто применяются продукты конденсации алкилфенола и окиси этилена или окиси пропилена, жирные спирты с числом углерода 10–18 нормального строения, полигликоли, алкилфенолы, полигликолевые эфиры, амиды жирных кислот и алкилоламыды, но в основном в водно-восковых составах неионогенные ПАВ применяются совместно с ионогенными или амфотерными ПАВ (аланин).

В некоторых случаях для стабилизации водно-восковых составов используют такие органические растворители, как бензин, уайт-спирит, мочевины, а также полимерные соединения, такие как гидроксипропилметилцеллюлоза.

Для улучшения адгезионных свойств воскового покрытия в водно-восковые составы вводят адгезионные присадки (канифоль и ее производные, терпеновые смолы).

В зависимости от назначения, в защитные восковые и полимерно-восковые составы на водной основе вводят также антивспениватели, наполнители: бентонит, двуатомная земля, тальк и другие неорганические и органические вещества, красители, дезинфектанты, бактерицидные добавки, пластификаторы и другие соединения, улучшающие физико-химические и функциональные свойства водно-восковых и водно-полимерно-восковых составов.

Поскольку в защитных восковых и полимерно-восковых эмульсиях содержание воды колеблется от 20 до 80 %, то без специальных добавок эти композиции агрегативно неустойчивы при длительном воздействии на них отрицательных температур.

Устойчивость водно-дисперсионных композиций к воздействию отрицательных температур имеет существенное практическое значение, так как позволит обеспечить возможность производства, транспортировки защитной композиции в любое время года, стабилизировать технологический режим переработки сырья, обеспечить ритмичную загрузку производства по приготовлении состава в течение года и снизить в связи с этим затраты на производство продукции, исключить необходимость строительства и содержания отапливаемых складских помещений у потребителя.

Структурные изменения в водно-дисперсионных составах (эмульсиях, латексах, водоземлемых красках), подвергающихся

действию отрицательных температур, изучались рядом авторов, однако механизм этих процессов недостаточно известен.

Под морозостойкостью дисперсий и красок понимают способность таких систем восстанавливать свои первоначальные свойства после глубокого замораживания. С технической точки зрения требуется не идентичность показателей до и после замораживания и оттаивания, а лишь сохранение рабочих свойств.

В замороженных водно-дисперсионных составах при сжатии между кристаллами льда возникает деформация дисперсных частиц, растяжение и дегидратация стабилизирующих адсорбционных слоев эмульгатора. Известно, что даже при значительном обезвоживании как неионогенные, так и ионные ПАВ удерживают определенное количество воды, при этом между глобулами сохраняются жидкие прослойки. Многочисленные исследования свойств воды в дисперсных неорганических и биологических системах методами дилатометрии, калориметрии, диэлектрической спектроскопии и ядерного магнитного резонанса однозначно указывают на устойчивое существование в широком интервале температур льда и подвижной фазы связанной воды.

Учитывая, что агрегация дисперсных частиц, происходящая непосредственно при замораживании, вызывается их деформацией, необратимым разрушением первоначальной структуры и стабилизирующих свойств адсорбционных слоев, предложено регулировать морозостойкость водных дисперсий введением добавок – ПАВ, адсорбирующихся на поверхности частиц и удерживающих определенное количество воды.

В качестве ПАВ, повышающих морозостойкость дисперсных систем на водной основе, рекомендуются производные полиоксисилиленов, водорастворимые полимеры, спирты. Аналогичный тип добавок предложен для повышения морозостойкости водоэмульсионной эмали (глифталевой), введение в которую 1...5 % водорастворимой меламина-мочевина-формальдегидной смолы значительно улучшает ее морозостойкость. Для придания морозостойкости краскам, содержащим отиролбутадиеновый латекс, предложено вводить в их состав алифатические углеводороды (2...4 %) и водорастворимую меламина-мочевина-формальдегидную смолу в количестве 0,5...1 %. В пищевые эмульсии типа «вода в масле» для придания им стабильности при замораживании и оттаивании вводят многоатомные спирты типа сорбитов.

С целью повышения морозостойкости поливинилацетатной дисперсии в качестве защитного коллоида применяют сополимер винилового спирта с винилпропионатом. Известно введение мочевины в состав битумной эмульсии для повышения стабильности и морозостойкости. Отмечается эффективность оксиэтилцеллюлозы, как ПАВ, улучшающего морозостойкость сополимерных дисперсий винилацетата с дибутилмалеинатом.

Применение добавок, улучшающих морозостойкость защитных водно-восковых составов, и механизм их действия малоизучен.

При исследовании низкотемпературных воздействий на качество водных дисперсий их испытывают либо замораживанием тонкой пленки (или слоя) состава, либо замораживанием объема при различных температурах (до -40°C) и длительности замораживания (до 6 часов).

О морозостойкости водно-дисперсионных составов после воздействия на них отрицательных температур судят по следующим показателям их качества (до и после испытания):

- для латексов – изменение мутности системы или поверхностного натяжения;
- отсутствие сгустков (визуальная оценка);
- постоянство качества состава по ряду технологических показателей, заложенных в государственных стандартах и технических условиях.

Как видно, типичная защитная восковая или полимерно-восковая композиция на водной основе включает компоненты: пленкообразующий (один или несколько марок восков, смесь воска с полимерами), ингибитор коррозии (один или несколько), эмульгатор (ионогенный, неионогенный или их смеси), стабилизаторы и другие модифицирующие добавки.

Отечественной промышленностью в настоящее время выпускается незначительное количество защитных составов на водной основе. Это «Автоконсервант», защитная водно-восковая дисперсия ЗВД-13 и водоэмульсионный ПИНС НГ-224.

Водно-восковой состав «Автоконсервант», являясь эффективным составом для защиты ЛКП, не нашел применения на автозаводах и сельскохозяйственном производстве страны вследствие использования для его приготовления дефицитных и дорогостоящих компо-

нентов (монтан-воск, ланолин), а также недостаточно эффективной защиты неокрашенных металлических изделий сельхозтехники, хранящейся в основном на открытых площадках в межсезонный период. «Автоконсервант» выпускается готовым к употреблению предприятиями бытовой химии и поступает в розничную продажу владельцам индивидуальных автомобилей.

Защитная водно-восковая дисперсия ЗВД-13 выпускается Оренбургским опытно-промышленным нефтемаслозаводом на основе недорогих и недефицитных продуктов нефтехимии и нефтепереработки. Состав применяется на предприятиях для защиты сельхозмашин, их узлов и деталей от атмосферной коррозии на период межсезонного хранения изделий из пластмасс и резинотекстильных материалов от озонового старения в условиях открытой атмосферы, а также для защиты ЛКП и декоративных покрытий автомобилей на период транспортировки и безгаражного хранения. Состав НГ-224 предназначен для консервации металлоизделий, запасных частей, инструмента, хранящихся в складских условиях под навесом и в упаковке. Выпускается в виде концентрата, представляющего собой коричневую жидкость с массовой долей активного компонента 60 %. Консервация металлоизделий может осуществляться как концентратом, так и водными эмульсиями, приготовленными из него непосредственно перед использованием. Состав НГ-224 выпускается в ограниченном количестве, и на предприятиях не нашел применения вследствие его дороговизны.

Все указанные составы не выдерживают испытаний на морозостойкость при -40°C , а «Автоконсервант» и НГ-224 нестабильны при длительном хранении в отапливаемых складских помещениях. Вследствие того, что универсальные микровосковые составы «Автоконсервант» и ЗВД-13 не содержат специально введенных ингибиторов коррозии по защитным свойствам незащищенного металла, в агрессивных средах они уступают составу НГ-224, в котором содержание ингибиторов достигает 25 %, но из-за содержания такого количества маслорастворимых ингибиторов коррозии и ароматического растворителя (ксилола) состав НГ-224 не может быть рекомендован, как составы ЗВД-13 и «Автоконсервант» для защиты ЛКП, резино-текстильных материалов и других подобных изделий от озонового старения, т. е. состав НГ-224 неуниверсален.

Из вышеизложенного следует, что для обеспечения эффективного использования и высокой сохранности техники в нерабочий пе-

риод необходим универсальный морозостойкий микровосковой состав на водной основе, обладающий высокими защитными свойствами.

Контрольные вопросы

1. Назовите основное назначение лакокрасочных материалов.
2. Что обеспечивает применение пигмента в цветных покрытиях?
3. Опишите этапы разрушения лакокрасочного покрытия.
4. Назовите основные причины образования в пленке ЛКП дефектов.
5. От каких факторов зависит долговечность лакокрасочных покрытий?
6. Что происходит с пленкой лакокрасочного покрытия при нагревании и охлаждении?
7. Назовите задачи исследований ЛКМ и ЛКП техники.
8. Опишите классификацию ЛКП по группам эксплуатации.
9. С какой целью используют водно-восковые составы?
10. Назовите основные компоненты ВВС.

ГЛОССАРИЙ

1. **Адгезия** (от лат. adhaesio – «прилипание») в физике – сцепление поверхностей разнородных твердых и/или жидких тел

2. **Амортизационная жидкость** – это техническое масло, используемое в амортизаторах в качестве рабочей жидкости.

3. **Анионные ПАВ** – дифильные органические соединения, образующие при контакте с водой анион (отрицательно заряженный ион), как носитель поверхностной активности.

4. **Бензин** – это многокомпонентная горючая смесь углеводородов с высокой температурой кипения.

5. **Висбрекинг** – жидкофазный процесс термического крекинга в относительно мягких температурных условиях 400–480 ос.

6. **Водно-восковой состав** – это дисперсия воска (церезина) в воде с добавлением поверхностно-активных веществ и ингибиторов коррозии.

7. **Герметизация машин** – это изоляция машин (агрегатов, сборочных единиц, деталей) от воздействия внешней среды.

8. **Гидрокрекинг** – каталитический процесс, предназначенный для получения светлых нефтепродуктов (бензина, керосина, дизельного топлива), а также сжиженных газов C₃–C₄ при переработке тяжелого нефтяного сырья под давлением водорода.

9. **Гидроочистка** – процесс удаления гетероатомных (прежде всего, сернистых), непредельных соединений и частично полициклических аренов в среде водорода на катализаторах.

10. **Грунтовки** – материалы, образующие нижние слои лакокрасочного покрытия.

11. **Дизельное топливо** – жидкий продукт, использующийся как топливо в дизельном двигателе внутреннего сгорания.

12. **Диффузия** – это процесс взаимного проникновения молекул одного вещества между молекулами другого.

13. **Жидкое топливо** – это смесь различных углеводородов, которые, как известно, состоят из атомов углерода и водорода.

14. **Ингибиторы** – общее название веществ, подавляющих или задерживающих течение физиологических и физико-химических процессов.

15. **Карбамид** – сильно ассоциированное соединение из-за образования межмолекулярных водородных связей.

16. **Каталитический крекинг** – процесс каталитического деструктивного превращения тяжелых дистиллятных нефтяных фракций в моторные топлива и сырье для нефтехимии и производства технического углерода и кокса.

17. **Каталитический риформинг** – процесс, предназначенный для повышения детонационной стойкости бензинов и получения бензола, толуола и ксилолов.

18. **Катионные ПАВ** – дифильные органические соединения, носителем поверхностной активности здесь является катион (положительно заряженный ион).

19. **Клеи** – это вещества или многокомпонентные композиции, которые способны соединять (склеивать) различные материалы.

20. **Коррозионная активность** – это способность вызывать коррозию трубопроводов, топливных баков, деталей карбюраторов и двигателей.

21. **Коррозия** – это самопроизвольное разрушение металлов и сплавов в результате химического, электрохимического или физико-химического взаимодействия с окружающей средой.

22. **Краски** – это однородные суспензии пигментов и наполнителей в пленкообразующих веществах на основе высыхающих масел и олиф.

23. **Лаки** – растворы природных и синтетических пленкообразующих веществ в органических растворителях, образующие после высыхания прозрачные покрытия.

24. **Лакокрасочное покрытие (ЛКП)** – это покрытие, сформировавшееся на поверхности изделия после нанесения на нее одного или нескольких слоев лакокрасочных материалов и обладающее достаточной адгезией к подложке.

25. **Лакокрасочные материалы (ЛКМ)** – это жидкие или порошкообразные полимерные композиции, которые при нанесении тонким слоем на твердую поверхность отверждаются с образованием пленки (лакокрасочного покрытия), удерживаемой на подложке силами адгезии.

26. **Материал** – это вещество (или смесь веществ), не имеющее определенной формы при использовании в составе транспортной машины или при проведении процессов сервисного обслуживания, диагностики и ремонтных воздействий.

27. **Пластичные смазки, консистентные смазки** (от лат. *consisto* – густею) – высоковязкие смазки, полученные путем загущения минеральных и синтетических масел различными веществами: мылами, твердыми углеводородами, органическими пигментами.

28. **Поверхностно-активные вещества** – поверхностно-активные синтетические химические вещества, которые способны снижать поверхностное натяжение на границе двух фаз, проникать в жир, грязь и растворять их, облегчая процесс очищения.

29. **Пусковая жидкость** – это летучая, легковоспламеняющаяся жидкость, которая используется для облегчения запуска двигателей внутреннего сгорания, особенно в холодную погоду или в двигателях, которые трудно запустить с помощью обычных процедур запуска.

30. **СОЖ** – это смазочно-охлаждающая жидкость, обобщенное наименование разнообразных жидких составов, используемых главным образом при обработке металлов резанием или давлением.

31. **Смазка** – это вязкое вещество, которое способствует уменьшению трения между поверхностями, находящимися во взаимном контакте.

32. **Температура самовоспламенения** – температура, при которой вещество загорается от контакта с воздухом без источника огня.

33. **Топливо в широком смысле слова** – это вещество, способное выделять энергию в ходе определенных процессов, которую можно использовать для технических целей

34. **Тормозная жидкость** – это специальная жидкость, которая используется в гидравлических тормозных системах автомобилей и других транспортных средств.

35. **Химическая стабильность** – это способность сохранять химический состав и цвет при хранении, транспортировке и применении.

36. **Эксплуатационные материалы** – это материалы, обеспечивающие стабильную работу механизмов, различных конструкций и машин, но при этом не составляющие основу их конструкции, а расходующиеся в процессе их эксплуатации.

37. **Эмульгаторы** – это вещества, делающие возможным или облегчающие получение эмульсий и стабилизирующие последние.

38. **Эмульсия** – дисперсная система, состоящая из микроскопических капель жидкости, распределенных в другой жидкости.

Библиографический список

1. **Балькова Т. И., Гайдар С. М., Пикина А. М.** Электротехническое материаловедение. М. : Российский государственный аграрный университет – МСХА им. К. А. Тимирязева, 2023. 250 с. EDN: QCDNCQ.

2. **Балькова Т. И., Гайдар С. М., Пикина А. М.** Современное материаловедение: Учебное пособие. М. : РГАУ–МСХА им. К. А. Тимирязева, 2023. 124 с. EDN: FLHRKE.

3. Биотоплива для двигателей внутреннего сгорания / В. А. Марков, С. Н. Девянин, С. А. Зыков, С. М. Гайдар. М. : Научно-издательский центр «Инженер», 2016. 292 с. EDN: XGPYID.

4. **Гайдар С. М.** Защита сельскохозяйственной техники от коррозии и износа с применением нанотехнологий : автореф. ... доктора техн. наук : 05.20.03 / Гайдар Сергей Михайлович. М. , 2011. 33 с. EDN: QHOMYB.

5. **Гайдар С. М.** Теория и практика создания ингибиторов коррозии для консервации сельскохозяйственной техники. М. : Российский научно-исследовательский институт информации и технико-экономических исследований по инженерно-техническому обеспечению агропромышленного комплекса, 2011. 304 с. EDN: YJEJNF.

6. **Гаммель И. В., Кононова С. В., Раскаткина Л. В.** Эмульсии. Нижний Новгород : Нижегородская государственная медицинская академия, 2012. 48 с. EDN: XQEKJV.

7. Нефтяные и альтернативные топлива : учебное пособие / В. М. Капустин, Л. С. Яновский, В. Г. Спиркин, Р. Ш. Хабибулин. М. : Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И. М. Губкина, 2022. 352 с. EDN: QIZEWN.

8. **Пикина А. М.** Повышение долговечности тонколистовых конструкций, разъемных и неразъемных соединений сельскохозяйственной техники в условиях эксплуатации : дис. ... канд. техн. наук : 4.3.1 / Пикина Анна Михайловна. М. , 2022. 176 с. EDN: EFAMXB.

9. Поверхностно-активные вещества и методы исследования их свойств : учебно-методическое пособие / Н. Ю. Башкирцева [и др.]. Казань : КГТУ, 2009. EDN: QKCIXF.

10. Разработка технологий получения высокоэффективных защитных материалов от атмосферной коррозии с использованием сы-

рья растительного происхождения и фторсодержащих поверхностно-активных веществ / С. М. Гайдар, М. Ю. Карелина, Д. К. Хоанг [и др.]. М. : Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ), 2021. 165 с. EDN: ORLSFI.

11. **Саранин В. Е.** Лакокрасочные материалы : учебное пособие. Чита : ЧитГУ, 2008. 103 с. EDN: QNERXV.

12. Современные клеи и клеевые соединения в транспортных средствах: учебное пособие / М. М. Матлин, В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал [и др.]. Волгоград : Волгоградский государственный технический университет, 2011. 125 с. EDN: QNYDYJ.

13. **Талыкова Н. М., Воробьева В. М., Турецкова В. Ф.** Суспензии, эмульсии и линименты: учебно-методическое пособие. Барнаул : АГМУ, 2010. EDN: QLWOGP.

14. **Шароварников А. Ф., Евтеев А. М., Углов А. В.** Поверхностно-активные вещества: Лабораторная работа по химии. М. : Высшая инженерная пожарно-техническая школа МВД России, 1995. 35 с. EDN: VIRFMV.

15. Эмульсии. Получение и свойства: Учебно-методическое пособие. Уфа : Уфимский государственный нефтяной технический университет, 2019. 10 с. EDN: QNSRAW.

Учебное издание

Гайдар Сергей Михайлович
Пикина Анна Михайловна
Барчукова Алина Сергеевна
Ветрова Софья Михайловна
Лапсарь Оксана Михайловна

АВТОМОБИЛЬНЫЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Учебник

Издается в авторской редакции

Оригинал-макет *Светлана Минченко*

Дизайн обложки *Роман Бурак*

Подписано в печать 19.01.2026. Формат 60х90/16
Усл.-печ. л. 10,1. Тираж 500 экз. Заказ № 27

ООО «Мегаполис»
www.mmegapolis.ru
Тел. 8 (495) 643-28-71
E-mail: mmegapolis.ml@gmail.com
127550, Москва, ул. Прянишникова, д. 23 А

Отпечатано в ПАО «Т8 Издательские Технологии»
Тел.: +7 (499) 322-38-31
109316, Москва, Волгоградский проспект, д. 42, корп. 5