

Г.О. Сіренко<sup>1</sup>, О.В. Кузишин<sup>1</sup>, Л.Я. Мідак<sup>1</sup>, Л.М. Кириченко<sup>2</sup>, В.І. Кириченко<sup>2</sup>

## **Зношування металічних поверхонь при мащенні полікомпонентними композиціями на основі хімічно- модифікованої ріпакової оливи**

<sup>1</sup>Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна  
<sup>2</sup>Хмельницький національний університет  
вул. Інститутська, 11, м. Хмельницький, 29016, Україна

Досліджено залежність діаметра плями зносу для пари сталь-сталь від вмісту компонентів мастильної композиції на основі хімічно-модифікованої ріпакової оливи.

**Ключові слова:** зношування, діаметр плями зносу, сталь, олива, присадка, концентрація, ріпакова олія, сірка.

*Стаття поступила до редакції 07.02.2007; прийнята до друку 15.06.2007.*

### **Вступ**

Рослинні оливи перспективні як самостійні мастильні матеріали, так і як дисперсійні середовища для композиційних рідких і пластичних мастил для зменшення зношування металічних поверхонь [1-9]. Результати дослідження властивостей рослинних олій у важконавантажувальному металевому контакті показало, що ріпакова олія має найкращі антифрикційні та протизносні властивості при мащенні сталі з 11 рослинних олій [3,5]. Окрім того, базові мінеральні і синтетичні оливи (за виключенням полігліколей), більшість їх загущувачів і добавок спеціального призначення мають низьку швидкість біологічного розкладу, малий коефіцієнт хімічного і біологічного поглинання кисню та частогусто токсичні [2,10]. Рослинні, в т.ч. і ріпакова, оливи значно перевищують мінеральні і синтетичні оливи за екологічними властивостями [4,11].

Але ріпакова олива, хоча і важлива з позиції техніко-економічної доцільності її промислового використання, має низьку суттєвих недоліків з точки зору як самостійного мастильного матеріалу, так і дисперсійного середовища для пластичних мастил: а) досить високу хімічну активність, отже, термодинамічну нестабільність за рахунок, перш за все, великої кількості ненасичених зв'язків в структурі тригліцеридів кислот; б) високого вмісту ерукової кислоти; в) недостатню для дисперсійного середовища в'язкість; г) відносно низькі протизадирні і протизношувальні властивості та захист металевих поверхонь від зварювання в

контактних точках при терті та зношуванні [12].

Відомі методи покращення цих властивостей ріпакової оливи:

- створення технологічних композицій на основі поліоксипропіленгліколей та ріпакової оливи [13];
- трибоактивація хімічних процесів на металічному контакті в присутності ріпакової оливи [14], наприклад, введенням трибополімеризаційної добавки на основі циклічного іміну [15];
- регулювання полярності і функціональних властивостей ріпакової оливи і її модифікації при обробці електромагнітним полем [16];
- оксетилування ріпакової оливи або її хімічних модифікацій [17-19];
- хімічні модифікації ріпакової оливи, а саме: зниження ненасиченості шляхом димеризації і полімеризації, які приводять до отримання двоосновних кислот [4]; реакція переетерифікації [20] одноатомними спиртами (алкоголіз) та заміна ацильних груп складного ефіру (ацидоліз); можливі обмінні реакції між гліцеридами [20]; підвищення стабільності ненасичених молекул рослинних олій можна досягти шляхами геометричної ізомеризації подвійних зв'язків та оксидацією її нестабільних компонентів з наступною очисткою активованим вугіллям або бентонітами [4]; окремим напрямком є багатостадійна хімічна переробка ріпакової оливи з утворенням складних ефірів, моно- та дикарбонівих кислот тощо; ефективним способом модифікації

гліцеридів ріпакової оливи є введення в їх структуру трибо-хемоактивних елементів S, P, Cl, які разом з наданням їм високих протизадирних і протизносних властивостей, покращують стійкість мастил до оксидзації [2,4];

- оптимізація багатокомпонентних композицій на основі ріпакової оливи або її хімічних модифікацій [21-23].

Технологія сульфидування ріпакової оливи розглянута в [12,21,24,25], властивості отриманих продуктів – в [26-30], вплив концентрації сірки на властивості продуктів – в [12,21,24,25,31,32], а склад композицій – в [33-36].

Мета дослідження полягала в тому, щоби знайти залежність зношування поверхні сталі від взаємного впливу компонентів композиції на основі хімічно-модифікованої ріпакової оливи.

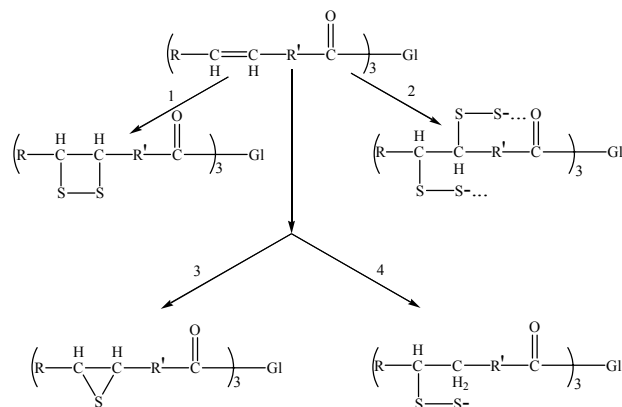
## I. Експериментальна частина

### 1. Технологія сульфидування ріпакової оливи.

Запропонований простий і економічно доцільний метод хімічної модифікації ріпакової оливи [12], в основі якого лежить процес її сульфидування при нагріванні до 205-220 °С протягом 1,5-3 год. Такий метод дозволяє вирішити низку технологічних завдань: по-перше, усунути деякі суттєві недоліки ріпакової оливи (досить високу хімічну активність та недостатню в'язкість); по-друге, ввести в структуру оливи активні в зоні тертя сульфідні –S–, дисульфідні –S–S– і полісульфідні групи і отже надати оливі властивості сульфатної присадки. Кінетика та тривалість даного процесу залежить від вмісту сірки, яка вводиться в ріпакову оливу. Сульфидування структури ріпакової оливи дозволяє використовувати модифіковану оливу і як дисперсну фазу нових мастил, і як присадку до базових мастил (нафтових та синтетичних).

В процесі сульфидування має місце модифікація вуглецевокислотних залишків гліцеридів ріпакової оливи, яка досягається різними шляхами: а) перетворенням ненасичених залишків в насичені реакціями приседнання; б) зшиванням певної частки кислотних залишків як внутрішньо- так і міжмолекулярно, підвищуючи молекулярну масу тригліцеридів ріпакової оливи, а, отже, і її в'язкість; в) введенням до структури кислотних залишків атомів сірки.

Отже, суть хімічної модифікації тригліцеридів оливи можна наближено представити такими схемами внутрішньо- і міжмолекулярних реакцій:



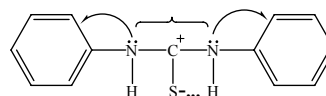
де G1 – гліцеринові залишки тригліцеридів оливи.

Залежно від масової частки сірки, що вводиться під час сульфидування оливи, можна передбачити утворення продуктів, які відрізняються в'язкістю. Так, введення більше 12 % сірки приводить до утворення дуже в'язких, а потім і квазітвердих продуктів (до 25 %) за рахунок зшивання кислотних залишків, як площинними так і просторовими сульфідними чи полісульфідними групами.

Проте, як виявлено у [12] сульфидована олива теж має певні недоліки, такі, як недостатні протизношувальні і протизварювальні властивості при використанні у важконавантажених парах тертя сталь-сталь, сталь-бронза. З метою підвищення антифрикційних властивостей мастильних композицій на основі сульфидованої ріпакової оливи або її сумішей з мінеральними мастилами запропоноване [33] введення до їх складу ряду присадок універсальної дії, вміст яких (%) можна змінювати залежно від призначення композиції: сірки 1-25 %, дифенілтіосечовини (ДФТМ) 0,1-3,2 %, трифенілфосфіну (ТФФ) 0,1-1,7 %, бензотриазолу (БТА) 0,1-1,7 %.

Розглянемо аргументацію щодо призначення реагентів:

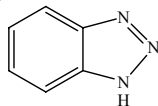
1. ДФТМ (0,1-3,2 %) виконує поліфункціональну роль:



а) каталізатора сульфидування ріпакової олії (без такого каталізатора процес проходить за 210-220 °С із значною оксидаційною деструкцією); з додаванням ДФТМ підвищується селективність реакції і знижується температура до 185-190 °С (процес величезний при 195-200 °С), а отже зменшується термооксидаційна деструкція гліцеридів оливи;

б) антиоксидника (за рахунок високої поляризації молекули) як у перебігу реакції сульфидування, так і в перебігу реакції експлуатації мастил, а також за рахунок відщеплення фенольних радикалів (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>•) при нагріванні, які обривають розвиток оксидних ланцюгів;

в) інгібітора корозії за рахунок впливу позитивного центру молекули на зростання величини потенціалу мікроанодних ділянок шляхом адсорбції молекул на поверхні металу чи сплаву в зоні тертя з таким мастилом.

2. ТФФ [P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] і БТА

є універсальними протизношувальними та протизадирними присадками, які за рахунок високої полярності їх молекул ефективно адсорбуються поверхнями тертя (хемосорбція, сили ван-дер-Ваальса) з утворенням приповерхневої хемосорбційної плівки з орієнтованою структурою, де специфічні хімічні сполуки утворюються і розкладаються (фосфіди, сульфід, нітриди металів, комплексні сполуки металів тощо), покращуючи триботехнічні характеристики: тертя, зношування, індекс задиру, критичне навантаження, зварювання. Отже, поєднання трьох досить активних елементів в структурі присадок (фосфору, азоту, сірки) при їх оптимальному співвідношенні в складі мастильної композиції буде створювати максимально можливий протизадирний, протизношувальний, протизварювальний ефекти при терті і зношуванні.

## 2. Технологія приготування композиції:

**а) при низькій концентрації сірки (1-8 %):** до ріпакової олії за 60-70<sup>0</sup>С додають дифенілтіосечовину як каталітичну добавку, потім до суміші вносять мілкодисперсну сірку і нагрівають при перемішуванні (30-35 об./хв. мішалки) до 195-200<sup>0</sup>С. Поява піни за 165-170<sup>0</sup>С свідчить про початок інтенсивного сульфидування, після чого нагрівання ведуть повільніше з приростом температури на 10-15<sup>0</sup>С за 20 хв.; через 0,5 год. повільного охолодження повторюють цикл нагрівання до 195-200<sup>0</sup>С і витримки за цієї температури 200 ± 5<sup>0</sup>С на протязі 10 хв. Масу охолоджують до 100<sup>0</sup>С і продувають через неї азот на протязі 10 хв., потім розчиняють за 100<sup>0</sup>С по чергово при перемішуванні трифенілфосфіну (ТФФ) і бензотриазолу (БТА); суміш нагрівають за 100<sup>0</sup>С ще 10-15 хв.

**б) при високій концентрації сірки (8-25 %):** сульфидування ведуть практично за приведеною методикою, але в три етапи нагрівання до 195-200<sup>0</sup>С, причому на першому етапі розчиняють ДФТМ, потім 1/3 сірки в ріпаковій олії, а решту сірки (2/3) вносять ще в два етапи порівну.

**3. Триботехнічні випробування.** Дослідження антифрикційних властивостей оливи при машинні пари тертя сталь-сталь проведені на чотирикульовій машині тертя: кульки зі сталі ШХ-15 (HRC 60-65) діаметром 12,7 мм [37,38]. Показник властивостей – середній діаметр плями зносу за час  $\tau = 4$  год. при нормальному навантаженні на 3 кульки  $N = 300$  Н (на одну кульку  $N_i = 123$  Н), число обертів верхньої кульки 1440 за хвилину (частота обертання  $f = 24$  с<sup>-1</sup>), число повторних дослідів 3.

**4. Планування експерименту.** Використовували центральний композиційний рототабельний план другого порядку для чотирьох факторів [39-41]: масового вмісту сірки (S) ( $X_1$ ), вмісту дифенілтіосечовини (ДФТМ) ( $X_2$ ), вмісту трифенілфосфіну (ТФФ) ( $X_3$ ), вмісту бензотриазолу

Таблиця

Фактори і рівні варіювання

Кількісні фактори	Вміст компонентів, мас. %			
	S ( $X_1$ )	ДФТМ ( $X_2$ )	ТФФ ( $X_3$ )	БТА ( $X_4$ )
Основний рівень (0)	6	1,7	0,9	0,9
Інтервал варіювання	2,5	0,75	0,4	0,4
Верхній рівень (+1)	8,5	2,45	1,3	1,3
Нижній рівень (-1)	3,5	0,95	0,5	0,5
Горішня «зіркова точка» (+2)	11	3,2	1,7	1,7
Долішня «зіркова точка» (-2)	1	0,2	0,1	0,1

(БТА) ( $X_4$ ). Фактори і рівні варіювання приведені в таблиці. В якості функції відгуку  $Y_1$  вибраний діаметр плями зносу (мм) (для пари сталь ШХ-15-сталь ШХ-15). Модель експерименту – поліном 2-го порядку. Гіпотезу про значущість коефіцієнтів моделі перевіряли за допомогою критерію Стьюдента [42], (незначущі коефіцієнти порівняно з помилкою експерименту відкидали з рівнем значущості  $\alpha = 0,05$ ), адекватність моделі на рівні дисперсії відновлення з рівнем значущості  $\alpha = 0,05$  перевіряли за допомогою критерія Фішера [40, 42].

## II. Результати та обговорення

Після реалізації плану експерименту та статистичного аналізу отримано адекватне рівняння в кодівих величинах факторів у вигляді:

$$Y_1 = 0,674 - 0,026X_1 - 0,026X_2 + 0,053X_4 + 0,06X_1X_2 - 0,04X_1X_4 + 0,0798X_3X_4 - 0,038X_2X_4 - 0,049X_1^2 + 0,02X_2^2 \quad (1)$$

Аналіз одержаних рівнянь за допомогою інваріантів означення центру фігури та виду поверхні [40] показав, що для діаметру плями зносу залежності функції відгуку від трьох факторів при фіксованому значенні четвертого фактора мають вигляд двопорожнинних гіперболоїдів.

При виборі оптимальних параметрів побудовано двовимірні перерізи функції відгуку (1) при фіксованому значенні двох факторів, що дає змогу одержати уявлення про закономірності зміни критерію оптимізації при варіюванні факторів. Для цього, зафіксувавши кожен з факторів на певному рівні (-2; 0; +2), визначено координати нового центру S, кут повороту нових осей координат  $\alpha$  і перетворено одержане рівняння регресії (1) в канонічні у вигляді:

$$Y - Y_s = B_{jj}X_j^2 + B_{ii}X_i^2 \quad (2)$$

Одержали наступні результати:

$$\text{при } X_3 = -2; 0; +2 \text{ і } X_4 = 0: S(0,1; 0,5); \alpha = -20,5^0; Y - 0,666 = -0,0602X_1^2 + 0,0312X_2^2 \quad (3)$$

- при  $X_3=0$  і  $X_4=-2$ :  $S(-0,1; -1,1)$ ;  $\alpha=-20,5^0$ ;  
 $Y-0,5379 = -0,0602X_1^2 + 0,0312X_2^2$  (4)
- при  $X_3=0$  і  $X_4=+2$ :  $S(0,25; 2,2)$ ;  $\alpha=-20,5^0$ ;  
 $Y-0,6558 = -0,0602X_1^2 + 0,0312X_2^2$  (5)
- при  $X_1=-2$ ; і  $X_2=0$ :  $S(-1,7; 0)$ ;  $\alpha=45^0$ ;  
 $Y-0,53 = 0,0399X_3^2 - 0,0399X_4^2$  (6)
- при  $X_1=0$ ; і  $X_2=0$ :  $S(-0,7; 0)$ ;  $\alpha=45^0$ ;  
 $Y-0,674 = 0,0399X_3^2 - 0,0399X_4^2$  (7)
- при  $X_1=+2$ ; і  $X_2=0$ :  $S(0,3; 0)$ ;  $\alpha=45^0$ ;  
 $Y-0,426 = 0,0399X_3^2 - 0,0399X_4^2$  (8)
- при  $X_1=0$ ; і  $X_2=-2$ :  $S(-1,6; 0)$ ;  $\alpha=45^0$ ;  
 $Y-0,806 = 0,0399X_3^2 - 0,0399X_4^2$  (9)
- при  $X_1=0$ ; і  $X_2=+2$ :  $S(0,3; 0)$ ;  $\alpha=45^0$ ;  
 $Y-0,702 = 0,0399X_3^2 - 0,0399X_4^2$  (10)
- при  $X_2=-2$ ; і  $X_3=0$ :  $S(3,2; -11,6)$ ;  $\alpha=19,6^0$ ;  
 $Y+0,1745 = -0,0561X_1^2 + 0,0071X_4^2$  (11)
- при  $X_2=0$ ; і  $X_3=0$ :  $S(1,3; -3,9)$ ;  $\alpha=19,6^0$ ;  
 $Y-0,5535 = -0,0561X_1^2 + 0,0071X_4^2$  (12)
- при  $X_2=+2$ ; і  $X_3=0$ :  $S(-0,6; 3,8)$ ;  $\alpha=19,6^0$ ;  
 $Y-0,6317 = -0,0561X_1^2 + 0,0071X_4^2$  (13)
- при  $X_2=0$ ; і  $X_3=-2$ :  $S(-2,7; 5,9)$ ;  $\alpha=19,6^0$ ;  
 $Y-0,3953 = -0,0561X_1^2 + 0,0071X_4^2$  (14)
- при  $X_2=0$ ; і  $X_3=+2$ :  $S(5,3; -13,7)$ ;  $\alpha=19,6^0$ ;  
 $Y+0,8484 = -0,0561X_1^2 + 0,0071X_4^2$  (15)
- при  $X_1=-2$ ; і  $X_3=0$ :  $S(3,5; -0,2)$ ;  $\alpha=-31,1^0$ ;  
 $Y-0,264 = 0,0315X_2^2 - 0,0115X_4^2$  (16)
- при  $X_1=0$ ; і  $X_3=0$ :  $S(1,4; 0,8)$ ;  $\alpha=-31,1^0$ ;  
 $Y-0,6766 = 0,0315X_2^2 - 0,0115X_4^2$  (17)
- при  $X_1=+2$ ; і  $X_3=0$ :  $S(-0,7; 1,7)$ ;  $\alpha=-31,1^0$ ;  
 $Y-0,3693 = 0,0315X_2^2 - 0,0115X_4^2$  (18)
- при  $X_1=0$ ; і  $X_3=-2$ :  $S(-2,8; -3,6)$ ;  $\alpha=-31,1^0$ ;

$$Y-0,9043 = 0,0315X_2^2 - 0,0115X_4^2 \quad (19)$$

при  $X_1=0$ ; і  $X_3=+2$ :  $S(5,6; 5,2)$ ;  $\alpha=-31,1^0$ ;  
 $Y-1,1546 = 0,0315X_2^2 - 0,0115X_4^2 \quad (20)$

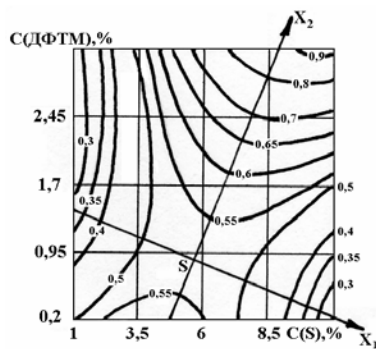
На рис. 1 зображено двовимірні перерізи функції відгуку діаметру плями зносу для пари сталь ШХ-15 – сталь ШХ-15 від вмісту сірки С(S) (%) та дифенілтіосечовини С(ДФТМ) (%) при фіксованих значеннях вмісту трифенілфосфіну С(ТФФ): 0,1% ( $X_3 = -2$ ); 0,9% ( $X_3 = 0$ ); 1,7% ( $X_3 = +2$ ) і бензотриазолу С(БТА): 0,1% ( $X_4 = -2$ ); 0,9% ( $X_4 = 0$ ); 1,7% ( $X_4 = +2$ ).

Аналіз цих перерізів при мінімальному значенні вмісту БТА та С(ТФФ) = 0,9% (рис. 1а) показує, що мінімальні значення діаметру плями зносу спостерігаються при низькому вмісті сірки (1-2 %), а також при високому вмісті сірки та низькому вмісті ДФТМ. Функція відгуку не залежить від фактора  $X_2$  при С(ДФТМ) > 1% і низькому вмісті сірки та при С(ДФТМ) < 1% і високому вмісті сірки.

Однчасне збільшення значень факторів  $X_1$  і  $X_2$  приводить до збільшення значень функції відгуку, що вказує на взаємодію даних факторів.

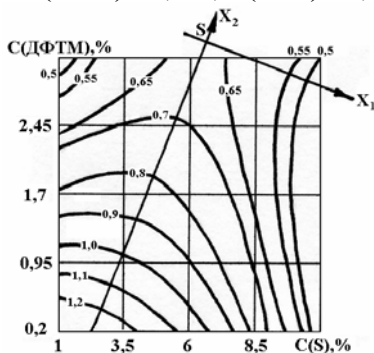
При високих значеннях вмісту ДФТМ (>2%) та сірки (>6%) діаметр плями зносу від фактора  $X_1$  не залежить. Збільшення вмісту БТА приводить до зміщення нового центру в сторону більшого вмісту сірки та дифенілтіосечовини (рис. 1б); мінімальні значення функції відгуку збільшуються, а максимальні зменшуються. При збільшенні вмісту БТА від 0,1 до 0,9% характер залежностей не змінюється, але розширюється ділянка, на якій функція цілі не залежить від  $X_2$  при високому вмісті

**С(ТФФ) = 0,9%; С(БТА) = 0,1%**



а)

**С(ТФФ) = 0,9%; С(БТА) = 1,7%**

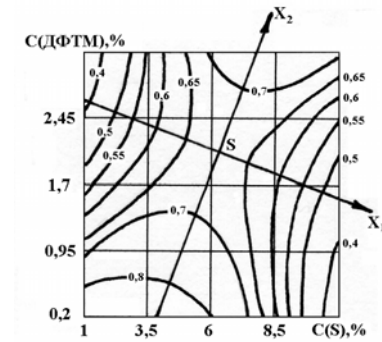


б)

**С(ТФФ) = 0,9%; С(БТА) = 0,9%**

**С(ТФФ) = 0,1%; С(БТА) = 0,9%**

**С(ТФФ) = 1,7%; С(БТА) = 0,9%**



в)

**Рис. 1.** Двовимірні перерізи функції відгуку діаметру плями зносу для пари сталь ШХ-15 – сталь ШХ-15 від вмісту сірки С(S) (%) та дифенілтіосечовини С(ДФТМ) (%) при фіксованих значеннях вмісту трифенілфосфіну і бензотриазолу.

На кривих рівних значень функції відгуку наведені величини діаметру плями зносу, мм.

сірки.

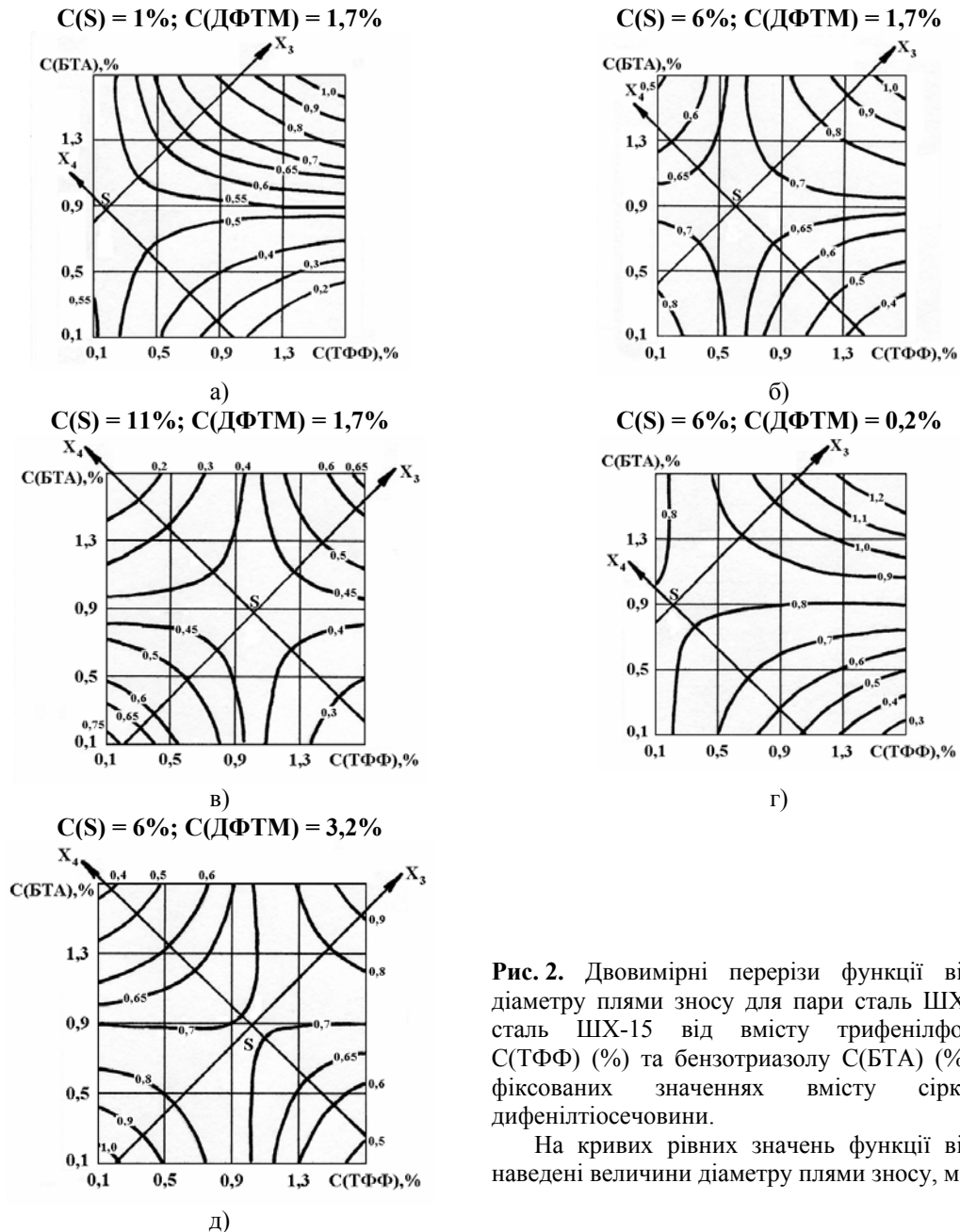
При збільшенні вмісту БТА до 1,7 % координати нового центру знаходяться за межами факторного простору (рис. 1в). При цьому максимальні значення функції відгуку збільшуються, а їх ділянка розширюється. Мінімальні значення діаметру плями зносу в збільшуються 1,7 раза (у порівнянні з рис. 1а) і спостерігаються при високому вмісті сірки не залежно від вмісту ДФТМ. При низькому вмісті сірки таких значень функції відгуку можна досягти тільки при максимальному вмісті ДФТМ (~ 3 %). Одночасне поступове збільшення вмісту сірки та дифенілтіосечовини у композиції приводить до зменшення діаметру плями зносу.

При збільшенні вмісту трифенілфосфіну від 0,1% до 1,7% та незмінному вмісті БТА 0,9% ( $X_4 = 0$ ) вигляд перерізів не змінюється, що свідчить про більший вплив БТА та його взаємодії з ТФФ на діаметр плями

зносу (рис. 1б), ніж самого ТФФ. Цей висновок підтверджується характером залежностей на рис.2. При  $C(\text{БТА}) = 0,9\%$  спостерігаються лінії рівних значень функції відгуку, яка не залежить від  $X_3$ .

На рис. 2 зображено двовимірні перерізи функції відгуку діаметру плями зносу для пари сталь ШХ-15 – сталь ШХ-15 від вмісту трифенілфосфіну  $C(\text{ТФФ})$  (%) та бензотриазолу  $C(\text{БТА})$  (%) при фіксованих значеннях вмісту сірки  $C(\text{S})$ : 1% ( $X_1 = -2$ ); 6% ( $X_1 = 0$ ); 11% ( $X_1 = +2$ ) і дифенілтіосечовини  $C(\text{ДФТМ})$ : 0,2% ( $X_2 = -2$ ); 1,7% ( $X_2 = 0$ ); 3,2% ( $X_2 = +2$ ).

Аналіз цих перерізів показує, що при  $X_1 = -2$  (рис. 2а) мінімальні значення діаметру плями зносу спостерігаються при низьких значеннях вмісту БТА на широкій ділянці факторного простору за вмістом ТФФ та при низькому вмісті ТФФ на широкій ділянці факторного простору за вмістом БТА. Збільшення



**Рис. 2.** Двовимірні перерізи функції відгуку діаметру плями зносу для пари сталь ШХ-15 – сталь ШХ-15 від вмісту трифенілфосфіну  $C(\text{ТФФ})$  (%) та бензотриазолу  $C(\text{БТА})$  (%) при фіксованих значеннях вмісту сірки і дифенілтіосечовини.

На кривих рівних значень функції відгуку наведені величини діаметру плями зносу, мм.

значень фактора  $X_4$  приводить до збільшення функції відгуку.

При збільшенні вмісту сірки до 6 % мінімальні значення функції цілі збільшуються, їх ділянка звужується, але характер залежності не змінюється (рис. 2б). Лінії рівних значень діаметру плями зносу, який не залежить від вмісту БТА, зсуваються в сторону більшого вмісту ТФФ у композиції. Такий же зсув спостерігається для координат нового центру при збільшенні вмісту сірки. З рис. 1б видно взаємодію між факторами  $X_3$  та  $X_4$ : одночасне їх збільшення приводить до збільшення функції відгуку. Крім того при мінімальному вмісті ТФФ та високому вмісті БТА з'являється ділянка низьких значень функції цілі, яка розширюється при збільшенні вмісту сірки до 11 % (рис. 2в). При  $C(S) = 11 %$  мінімальні значення діаметру плями зносу зменшуються в 2,5 рази.

Таким чином, мінімальні значення функції відгуку характерні для композицій з низьким вмістом

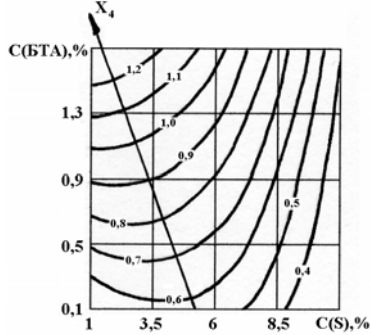
БТА і високим вмістом ТФФ або, навпаки, з низьким вмістом ТФФ і високим вмістом БТА. Максимальні значення діаметру плями зносу характерні при низькому вмісті БТА і ТФФ. При одночасному збільшенні вмісту цих компонентів у композиції до 0,9% значення функції відгуку зменшуються, а при їх збільшенні від 1 до 1,7% - збільшуються.

При мінімальному вмісті ДФТМ і  $C(S) = 6 %$  (рис. 2г) характер залежності такий самий, як і на рис. 2а. Мінімальні та максимальні значення діаметру плями зносу при цьому більші. При збільшенні вмісту ДФТМ характер залежності змінюється: мінімальні значення функції відгуку збільшуються, а максимальні – зменшуються.

Мінімальні значення діаметру плями зносу характерні для композицій з низьким вмістом БТА і високим вмістом ТФФ або, навпаки, з низьким вмістом ТФФ і високим вмістом БТА.

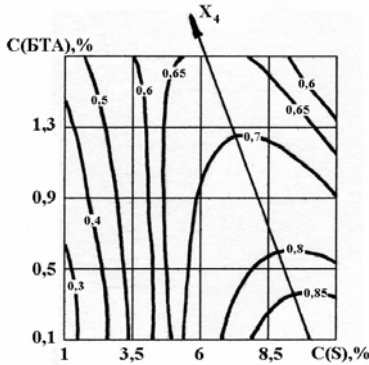
Максимальні значення функції відгуку спостерігаються для композицій з мінімальним

$C(ДФТМ) = 0,2\%; C(ТФФ) = 0,9\%$



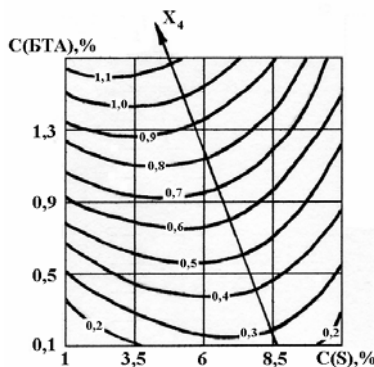
а)

$C(ДФТМ) = 3,2\%; C(ТФФ) = 0,9\%$



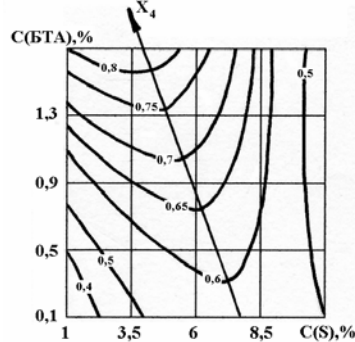
б)

$C(ДФТМ) = 1,7\%; C(ТФФ) = 1,7\%$



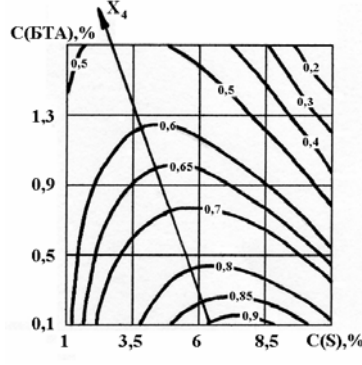
в)

$C(ДФТМ) = 1,7\%; C(ТФФ) = 0,9\%$



г)

$C(ДФТМ) = 1,7\%; C(ТФФ) = 0,1\%$



д)

**Рис. 3.** Двовимірні перерізи функції відгуку діаметру плями зносу для пари сталь ШХ-15 – сталь ШХ-15 від вмісту сірки  $C(S)$  (%) та бензотриазолу  $C(БТА)$  (%) при фіксованих значеннях вмісту дифенілтіосечовини і трифенілфосфіну.

На кривих рівних значень функції відгуку наведені величини діаметру плями зносу, мм.

вмістом компонентів ТФФ і БТА. Одночасне збільшення вмісту цих компонентів приводить до незначного зменшення, а далі – збільшення діаметру плями зносу. При зміні вмісту сірки і ДФТМ координати нового центру відносно вмісту БТА незмінні. За рис. 2 (а-д) можна зробити висновок про однаковий характер впливу вмісту сірки і ДФТМ на функцію відгуку, проте діаметр плями зносу є чутливішим до зміни вмісту сірки у композиції.

На рис. 3 зображено двовимірні перерізи функції відгуку діаметру плями зносу для пари сталь ШХ-15 – сталь ШХ-15 від вмісту сірки  $C(S)$  (%) і бензотриазолу  $C(БТА)$  (%) при фіксованих значеннях вмісту дифенілтіосечовини  $C(ДФТМ)$ : 0,2% ( $X_2 = -2$ ); 1,7% ( $X_2 = 0$ ); 3,2% ( $X_2 = +2$ ) та трифенілфосфіну  $C(ТФФ)$ : 0,1% ( $X_3 = -2$ ); 0,9% ( $X_3 = 0$ ); 1,7% ( $X_3 = +2$ ).

Аналіз цих перерізів показує, що при  $C(ДФТМ)=0,2\%$  (рис. 3а) мінімальні значення діаметру плями зносу спостерігаються при високому вмісті сірки і не залежать від вмісту БТА. При низьких значеннях вмісту БТА значення функції відгуку не залежать від вмісту сірки на ділянці 1-6%. Одночасне збільшення вмісту БТА і зменшення вмісту сірки приводить до збільшення функції цілі. При збільшенні вмісту ДФТМ (рис. 3б) характер залежності не змінюється, максимальні значення діаметру плями зносу зменшуються. Ділянка мінімальних значень функції відгуку з'являється при низьких значеннях вмісту сірки і БТА. При збільшенні вмісту ДФТМ до 3,2% (рис. 3в) ця ділянка розширюється і залежність функції цілі від  $X_4$  зменшується. Так, при максимальному вмісті  $X_2$  та вмісті сірки 1-4% (рис. 3в) діаметр плями зносу не залежить від вмісту БТА. При збільшенні вмісту сірки та зменшенні вмісту БТА значення функції відгуку збільшуються, а її максимальні значення спостерігаються при  $C(S) = 8-11\%$  і низькому вмісті БТА в композиції. При різних значеннях вмісту ДФТМ новий центр лежить за межами факторного простору, але збільшення  $X_2$  приводить до зміни залежності функції цілі від  $X_1$  та  $X_4$ .

При мінімальному вмісті ТФФ (рис. 3г) мінімальні значення діаметру плями зносу спостерігається при високому вмісті сірки та бензотриазолу. Одночасне зменшення їх вмісту приводить до збільшення функції цілі. При низькому вмісті сірки діаметр плями зносу не залежить від вмісту БТА, а при низькому вмісті БТА лінії рівних значень функції відгуку спостерігаються на широкій ділянці факторного простору  $X_1$ . При високому вмісті сірки збільшення вмісту БТА приводить до зменшення діаметру плями зносу.

При збільшенні вмісту ТФФ (рис. 3б) характер залежності змінюється. Мінімальні значення функції відгуку збільшуються в 2 рази, а максимальні значення майже не змінюються. При цьому мінімуми

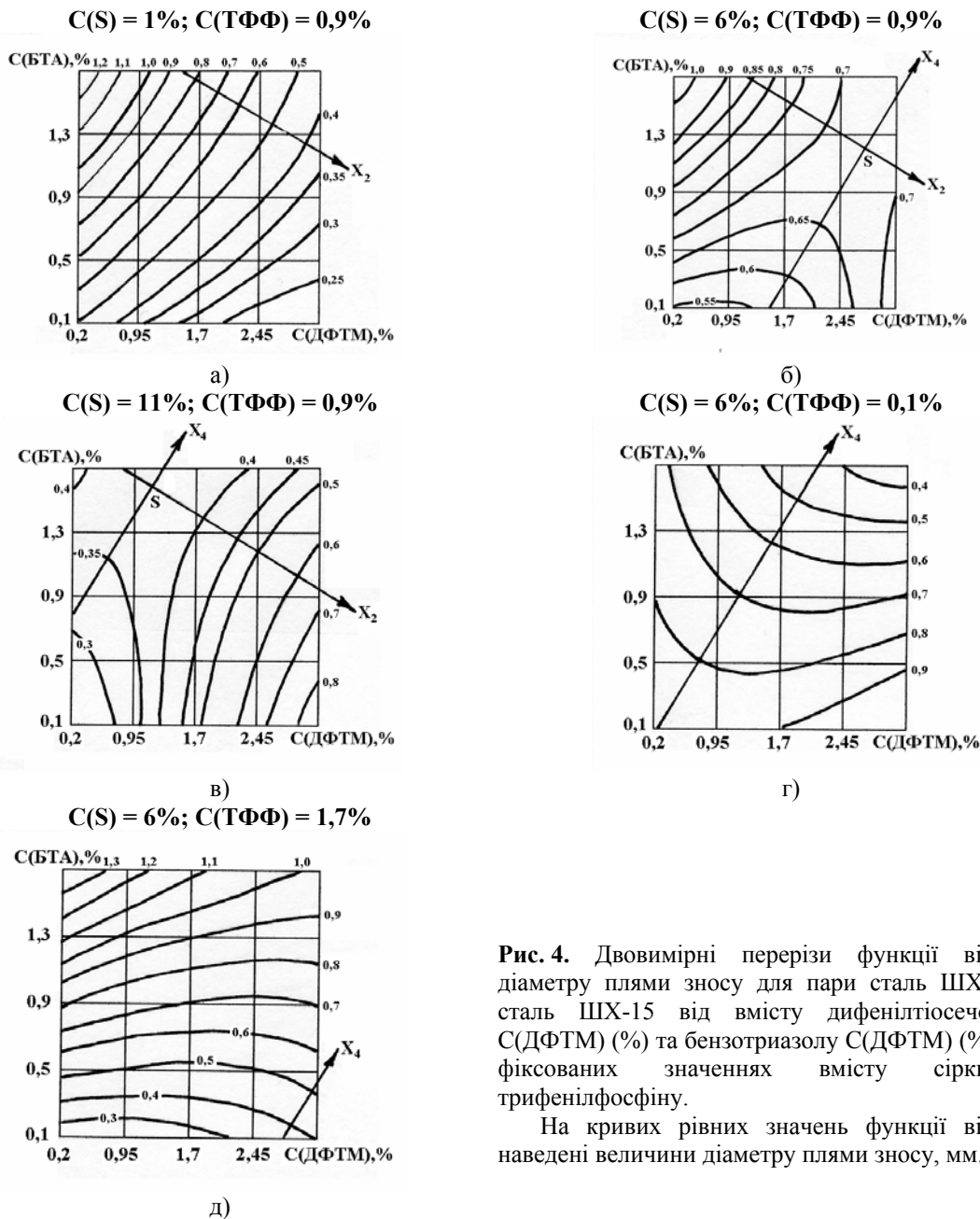
функції відгуку спостерігаються при мінімальних значеннях  $X_1$  і  $X_4$ , а їх збільшення приводить до збільшення функції цілі. При максимальному вмісті сірки у композиції діаметр плями зносу не залежить від вмісту БТА.

При збільшенні вмісту ТФФ до 1,7% (рис. 3д) послаблюється залежність функції відгуку від  $X_1$ , особливо в межах  $C(S) = 1-7\%$ . Збільшення  $X_4$  приводить до збільшення функції цілі. При низькому вмісті БТА ( $< 0,3\%$ ) спостерігається широка ділянка мінімальних значень діаметру плями зносу на всій ділянці факторного простору  $X_1$ . Для всіх розглянутих випадків (рис. 3) координати центра знаходяться далеко за межами факторного простору. При збільшенні вмісту ТФФ від 0,1 до 1,7% (рис. 3г,б,д) на ділянці, де  $C(БТА) = 0,9\%$  спостерігаються лінії рівних значень функції цілі, що вказує на відсутність впливу ТФФ на діаметр плями зносу при даному вмісті БТА.

На рис. 4 зображено двовимірні перерізи функції відгуку діаметру плями зносу для пари сталь ШХ-15 – сталь ШХ-15 від вмісту дифенілтіосечовини  $C(ДФТМ)$  (%) і бензотриазолу  $C(БТА)$  (%) при фіксованих значеннях вмісту сірки  $C(S)$ : 1% ( $X_1 = -2$ ); 6% ( $X_1 = 0$ ); 11% ( $X_1 = +2$ ) та трифенілфосфіну  $C(ТФФ)$ : 0,1% ( $X_3 = -2$ ); 0,9% ( $X_3 = 0$ ); 1,7% ( $X_3 = +2$ ).

При мінімальному вмісті сірки (рис. 4а) мінімальні значення функції відгуку спостерігаються для композицій з високим вмістом ДФТМ і низьким вмістом БТА. При одночасному збільшенні  $X_4$  і зменшенні  $X_2$  значення діаметру плями зносу збільшуються, тобто визначний вплив на функцію цілі має взаємодія даних факторів. Координати нового центра знаходяться за межами факторного простору. При збільшенні вмісту сірки (рис. 4б) характер залежності змінюється, мінімальні значення діаметру плями зносу збільшуються в 2 рази, а максимальні зменшуються. Мінімальні значення функції відгуку спостерігаються при  $C(БТА) = 0,1-0,15\%$  і  $C(ДФТМ) = 0,2-1,2\%$ . Одночасне збільшення  $X_2$  і  $X_4$  приводить до збільшення значень функції відгуку (до  $C(БТА) = 0,9\%$ ). При збільшенні  $C(БТА) > 0,9\%$  діаметр плями зносу зростає при одночасному зменшенні  $C(ДФТМ)$ .

При максимальному вмісті сірки новий центр зміщується в сторону менших значень  $X_2$  і більших значень  $X_4$  (рис. 4в), мінімальні та максимальні значення діаметру плями зносу зменшуються. Ділянка мінімальних значень функції відгуку спостерігаються при низьких значеннях  $X_2$  і для широкої ділянки факторного простору  $X_4$ . При збільшенні  $X_2$  значення функції відгуку збільшується і майже не залежить від  $X_4$ . При максимальному вмісті  $X_2$  зменшення  $X_4$  приводить до збільшення значень функції цілі.



**Рис. 4.** Двовимірні перерізи функції відгуку діаметру плями зносу для пари сталь ШХ-15 – сталь ШХ-15 від вмісту дифенілтіосечовини  $C(ДФТМ)$  (%) та бензотриазолу  $C(ДФТМ)$  (%) при фіксованих значеннях вмісту сірки і трифенілфосфіну.

На кривих рівних значень функції відгуку наведені величини діаметру плями зносу, мм.

знаходяться за межами факторного простору.

## Висновки

1. Встановлено, що мінімальні значення діаметру плями зносу сталі ШХ-15 спостерігаються при низькому вмісті сірки (1-2 %), а також при її високому вмісті та низькому вмісті дифенілтіосечовини (ДФТМ). Значення функції відгуку не залежить від фактора  $X_2$  при  $C(ДФТМ) > 1\%$  і низькому вмісті сірки та при  $C(ДФТМ) < 1\%$  і високому вмісті сірки. При високих значеннях вмісту ДФТМ ( $> 2\%$ ) та сірки ( $> 6\%$ ) діаметр плями зносу від фактора  $X_1$  не залежить.

2. Встановлено, що мінімальні значення функції відгуку характерні для композицій з низьким вмістом бензотриазолу (БТА) і високим вмістом трифенілфосфіну (ТФФ) або, навпаки, з низьким

При мінімальному вмісті ТФФ (рис. 4г) мінімум діаметру плями зносу спостерігається при високому вмісті ДФТМ і БТА. Одночасне зменшення цих факторів приводить до збільшення функції відгуку. При низьких значеннях  $X_4$  діаметр плями зносу не залежить від вмісту ДФТМ. При збільшенні вмісту ТФФ (рис. 4б) ділянка мінімальних значень зміщується в сторону низького вмісту ДФТМ і БТА. Максимуми функції цілі збільшуються в 1,3 рази.

При максимальних значеннях  $X_3$  (рис. 4д) мінімальні значення діаметру плями зносу спостерігаються при низьких значеннях  $X_4$  ( $< 0,3\%$ ) для всієї ділянки факторного простору  $X_2$ . Збільшення  $X_4$  приводить до збільшення функції цілі, при  $C(БТА) < 1,3\%$  від  $X_2$  вона не залежить. Максимальні значення діаметру плями зносу спостерігаються при максимальному вмісті БТА і низькому вмісті ДФТМ. Координати нового центру



вмістом ТФФ і високим вмістом БТА. Максимальні значення діаметру плями зносу характерні при низькому вмісті БТА і ТФФ.

3. Встановлена відсутність впливу трифенілфосфіну на діаметр плями зносу при вмісті бензотриазолу 0,7 %.

**Сіренко Г.О.** – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри теоретичної і прикладної хімії;  
**Кузишин О.В.** – асистент кафедри теоретичної і прикладної хімії, магістр;  
**Мідак Л.Я.** – кандидат хімічних наук, доцент кафедри теоретичної і прикладної хімії;  
**Кириченко Л.М.** – старший науковий співробітник;  
**Кириченко В.І.** – кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії.

- [1] И.Е. Виноградова. *Противоизносные присадки к маслам*. Химия, М. 272 с. (1972).
- [2] И.Г. Фукс. *Добавки к пластичным смазкам*. Химия, М. 248 с. (1982).
- [3] А.Т. Крачун, В.Е. Морарь, С.В. Крачун. Исследование смазочных свойств некоторых растительных и животных жиров // *Трение и износ*, **11**(5), сс. 929-932 (1990).
- [4] А.Ю. Евдокимов, И.Г. Фукс, Л.Н. Багдасаров. *Смазочные материалы на основе растительных и животных жиров*. ЦНИИТЭИМС, М. 47 с. (1992).
- [5] Г. Сіренко, О. Сав'як. Рослинні оливи як альтернативні мастильні матеріали і присадки // *Вісник Прикарпат. ун-ту ім. Василя Стефаника. Сер. "Хімія"*, **III**, сс. 117-141 (2002).
- [6] О.Л. Сав'як. Рослинні оливи як альтернативні мастильні матеріали // *Тези допов. IV Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії»*, сс. 106 (2003).
- [7] О.Л. Сав'як. Дослідження антифрикційних властивостей рослинних олив // *Тези допов. V регіональної конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії*, сс. 41 (2003).
- [8] О.Сав'як. Мастильні матеріали на основі ріпакової оливи // *Вісник Прикарпатського університету. Серія «Хімія»*. **IV**, сс. 63-66 (2004).
- [9] Г.О. Сіренко, О.Л. Сав'як. Дослідження рослинних олив у якості мастильних матеріалів // *Полімерний журнал*, **28**(1), сс. 69-78 (2006).
- [10] В.В. Сеницын. *Подбор и применение пластичных смазок*. Химия, М. 376 с. (1969).
- [11] И.Г. Фукс, А.Ю. Евдокимов, А.А. Джамалов. Экологические аспекты использования топлив и смазочных материалов растительного и животного происхождения // *Химия и технология топлив и масел*, **6**, сс. 36-38 (1992).
- [12] Л.М. Кириченко, Г.О. Сіренко, В.І. Кириченко. Триботехнічні характеристики нових мастильних композицій на основі хімічно-модифікованої ріпакової оливи // *Наук. зб.: «Всеукр.наук. та проф. тов-ва ім. М. Міхновського»*, **8**, сс. 25-39 (1998).
- [13] Т.В. Дмитрієва, Л.О. Сироватка, В.І. Бортницький. Властивості технологічних композицій на основі поліоксипропіленгліколів і ріпакового масла // *Композиційні полімерні матеріали*, **25**(1), сс. 66-71 (2003).
- [14] В.І. Кириченко, Г.О. Сіренко, Л.М. Кириченко. Трибоактивація хімічних процесів у нових висококофективних композиціях // *Тези допов. наук.-практ. конф. "Наукомісткі технології подвійного призначення"*, сс. 76 (1994).
- [15] Т.В. Дмитриева, Л.А. Сыроватка, Р.Л. Гайдук. Физико-химические свойства бинарных систем на основе полимеризующейся присадки и рапсового масла // *Полімерний журнал*, **26**(2), сс. 139-143 (2004).
- [16] Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко, В.П. Свідерський, Г.О. Сіренко, В. Ковтун. Регулювання полярності і функціональних властивостей мастильних матеріалів на основі ріпакової оливи в результаті обробки їх електромагнітним полем // *Зб. "Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах"*. **1**(9), сс. 100-103 (2002).
- [17] Г.О. Сіренко, О.Л. Сав'як. Вплив ступеня оксидилювання на антифрикційні властивості ріпакової оливи // *Тези допов. V Міжнародної науково-технічної конференції «Зносостійкість і надійність вузлів тертя машин (ЗНМ-2003)»*, сс. 64-65 (2003).
- [18] Г.О. Сіренко, О.Л. Сав'як. Створення мастильних матеріалів на основі сульфидованої оксидилюваної ріпакової оливи // *Тези допов. Десятої української конференції з високомолекулярних сполук*, сс. 162 (2004).
- [19] О.Л. Сав'як. Залежність антифрикційних властивостей ріпакової оливи від ступеня оксидилювання // *Тези допов. V Української конференції молодих вчених з високомолекулярних сполук*, сс. 39-40 (2003).
- [20] Б.Н. Тютюнников. *Химия жиров*. Пищепром, М. 448 с. (1974).
- [21] Л.М. Кириченко, Г.О. Сіренко. Оптимізація технології мастильних матеріалів на основі хімічно-модифікованої ріпакової оливи // *Наук. зб.: «Всеукр.наук. та проф. тов-ва ім. М. Міхновського»*, **8**, сс. 40-47 (1998).
- [22] Л.М. Кириченко, Г.О. Сіренко, В.І. Кириченко, В.П. Свідерський. Рациональный метод оптимізації нових мастильних композицій // *Матеріали 39-го Міжнарод. семінару по моделюванню та оптимізації композитів "Рациональный эксперимент у матеріалознавстві"*, сс. 54-55 (2000).

- [23] В.І. Кириченко, Л.М. Кириченко, Г.О. Сіренко, В.П. Свідерський. Вітчизняні мастильні матеріали: нові базові компоненти для якісних мастильних композицій // *Тези допов. Міжнарод. наук.-техн. конференц. "Зносостійкість і надійність вузлів тертя машин"*, сс. 49-51 (2001).
- [24] Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко, В.П. Свідерський, Г.О. Сіренко, В. Ковтун. Дослідження трибомеханічної ефективності нових мастильних композицій на основі модифікованої ріпакової оливи в контексті протизношувально-протизадирних її властивостей // *Праці Міжнародного симпозиуму "Трибофатика"*, 2, сс. 733-738 (2002).
- [25] Г.О. Сіренко, Л.М. Кириченко. Хімічна модифікація ріпакової оливи // *Тези доповід. Укр. конф. "Актуальні питання органічної та елементорганічної хімії та аспекти викладання органічної хімії у вищій школі"*, сс. 15 (2002).
- [26] Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко, Г.О. Сіренко, В.П. Свідерський. Триботехнічні характеристики нових мастильних композицій на основі хімічно-модифікованої ріпакової оливи // *Темат. зб. наук. праць техн.ун-ту Поділля «Проблеми сучасного машинобудування»*, сс. 143-145 (1996).
- [27] Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко, В.П. Свідерський. Нові мастильно-охолоджуючі засоби для механічної обробки металів: проблеми одержання і застосування // *Вісник ТУП*, 3(1), сс. 95 (2001).
- [28] Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко, В.П. Свідерський, В.В. Ковтун. Теплотехнічні, триботехнічні і технологічні характеристики мастильних матеріалів на основі нових базових олій // *Проблеми трибології*, 1, сс. 34-38 (2002).
- [29] О.Л. Сав'як. Дослідження інгібіторного ефекту модифікованої ріпакової оливи // *Тези допов. Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії»*, сс. 198 (2005).
- [30] Б.Л. Литвин, Г.О. Сіренко, О.Л. Сав'як, Р.М. Вишневецький. Інгібіторний ефект модифікованої ріпакової оливи та фенольних і хіноїдних похідних бензотриазолу // *Вопросы химии и химической технологии*, 4, сс. 144-147 (2005).
- [31] Г.О. Сіренко, О.Л. Сав'як, О.В. Шийчук. Вплив концентрації сірки на властивості ріпакової оливи // *Проблеми трибології*, 2, сс. 139-146 (2005).
- [32] Г.А. Сіренко, О.Л. Сав'як, А.В. Шийчук. Влияние концентрации серы на реологические и триботехнические свойства рапсового масла // *Трение и износ*, 27(6), сс. 659-664 (2006).
- [33] Г.О. Сіренко, В.І. Кириченко, Л.М. Кириченко, В.П. Свідерський. Мастильна композиція: Пат. 18077А (Україна), МКІ С10М1/28; С10М1/18. - №95031240. - Заявл. 20.03.95. - Опубл. 17.06.97. - Бюл. "Промислова власність". - №5. - 1997.
- [34] Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко, В.П. Свідерський. Пластична паста подвійного призначення для процесів механічної обробки металів: Пат. №71073 (Україна), МКІ С10М 129/56, С 10М133/08, С10М 135/00. - №2003076712.- Опубл. 15.11.2004.- Бюл.№11.
- [35] Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко, В.П. Свідерський. Спосіб одержання базової оливи для мастильних композицій: Пат. №65753 (Україна), МКІ С10М 177/00, С 10М111/06, С07С67/00, С07С319/24. - №2003043787.- Опубл. 15.08.2005.- Бюл.№8.
- [36] Концентрат-паста подвійного призначення для процесів механічної обробки металів: Пат. №37362А.- Пр. від 5.03.1999р.
- [37] Г.А.Сіренко, А.С.Смирнов. Критерии оценки смазочной способности масел на четырехшариковой машине трения // *Труды Новочерк. политех. института «Вопросы теории трения, износа и смазки»*, 215, сс.38-42 (1969).
- [38] Р.В. Гриневиц, В.В. Цасюк, А.С. Смирнов. Специализированные машины трения // *Применение полимерных материалов*. Картя Молдовеняскэ, Кишинев, сс. 33-36 (1975).
- [39] В.В. Налимов, Н.А. Чернова. *Статистические методы планирования экстремальных экспериментов*. Наука, М., 340с. (1965).
- [40] В.Б. Тихомиров. *Планирование и анализ эксперимента*. Легкая индустрия, М. 262 с. (1974).
- [41] Д. Химмельблау. *Анализ процессов статистическими методами*. Мир, М. 412с. (1973).
- [42] Л.С. Зажигаяев, А.А. Кишнян, Ю.И. Романиков. *Методы планирования и обработки физического эксперимента*. Атомиздат, Москва, 232 с. (1978).

H.A. Sirenko<sup>1</sup>, O.V. Kuzyshyn<sup>1</sup>, L.Ya. Midak<sup>1</sup>, L.M. Kyrychenko<sup>2</sup>, V.I. Kyrychenko<sup>2</sup>

## Wear Ability of Metal Surfaces in Lubrication with Polycomponent Compositions Based on Chemical-Modification Rape-Oil

<sup>1</sup>Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine

<sup>2</sup>Khmelnysky National University 11, Instytutska Str., Khmelnytsky, 29016, Ukraine

The dependence of diameter of pattern of wear from concentration of components of oil composition based on chemical-modification rape-oil is investigated for pair steel – steel.