

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»
Хіміко-технологічний факультет
Кафедра технології електрохімічних виробництв**

«На правах рукопису»
УДК 543.135

До захисту допущено:
В.о. завідувача кафедри
_____ Олексій КОСОГІН

«_____» січня 2024 р.

**Магістерська дисертація
на здобуття ступеня магістра
за освітньою програмою «Хімічні технології неорганічних, електродних
матеріалів та водоочищення»
зі спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія»
на тему: «Корозія елементів двигуна внутрішнього згорання в моторній
оливі за високої температури»**

Виконав: студент II курсу, групи ХЕ-21мп
Писаренко Андрій Валерійович
Керівник:
Букет Олександр Іванович, к.т.н., доц.

Рецензент:
Косогіна Ірина Володимирівна
доц., к.т.н. кафедри ТНР,В та ЗХТ

Засвідчую, що у цій магістерській
дисертації немає запозичень з праць
інших авторів без відповідних
посилань.

Студент _____

Київ – 2024 рік

**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Хіміко-технологічний факультет**

Кафедра технології електрохімічних виробництв

Рівень вищої освіти – другий (магістерський) за освітньою програмою.

Спеціальність – 161 Хімічні технології та інженерія

Освітня програма «Хімічні технології неорганічних, електродних матеріалів та водоочищення»

ЗАТВЕРДЖУЮ

В.о. завідувача кафедри

_____ Олексій КОСОГІН

« _____ » _____ січня _____ 2024 р.

ЗАВДАННЯ

на магістерську дисертацію студенту

_____ Писаренку Андрію Валерійовичу _____

1. Тема дисертації **«Корозія елементів двигуна внутрішнього згорання в моторній оливі за високої температури»**,

науковий керівник дисертації Букет Олександр Іванович, доцент, к.т.н.

затверджені наказом по університету від 08. 11. 2023р. № 5189-с

2. Термін подання студентом дисертації 27.12.2023 р.

3. Об'єкт дослідження: корозія сталі в моторній оливі М-16ІХП-3 за умов роботи та простою двигунів внутрішнього згорання

4. Вихідні дані: моторна олива М-16ІХП-3 за температур простою та роботи двигуна внутрішнього згорання, модельний матеріал – сталь 08кп

5. Перелік завдань, які потрібно розробити:

- проаналізувати доступну літературу щодо корозії металів у моторних оливах;

- дослідити фізико-хімічні властивості моторної оливи М-16ІХП-3 згідно відповідних стандартів;

- дослідити корозійні властивості моторної оливи М-16ІХП-3 методом гравіметрії згідно відповідних стандартів;

- дослідити електрохімічну складову корозії сталі 08кп в моторній оливі М-16ІХП-3;

- провести апробацію результатів роботи на міжнародних конференціях.

6. Орієнтовний перелік графічного (ілюстративного) матеріалу: презентація магістерської дисертації.

7. Орієнтовний перелік публікацій: тези доповіді на конференції.

8. Консультанти розділів дисертації

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв

9. Дата видачі завдання 30 жовтня 2023 року

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1	Літературний огляд	30.10.2023-05.11.2023	
2	Дослідження фізико-хімічних властивостей моторної оливи	05.11.2023-20.11.2023	
3	Дослідження корозійних властивостей моторної оливи	20.11.2023-30.11.2023	
4	Визначення електрохімічної складової корозії аналізом експериментальних даних	01.12.2023-13.12.2023	
5	Написання стартап-проекту	14.12.2023-20.12.2023	
6	Оформлення магістерської дисертації	21.12.2023-27.12.2023	
7	Подання дисертації на перевірку	27.12.2023	

Студент

Андрій ПИСАРЕНКО

Науковий керівник

Олександр БУКЕТ

АНОТАЦІЯ

Корозія елементів двигуна внутрішнього згорання в моторній оливі за високої температури.

Писаренко А.В. – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, ХТФ, гр. ХЕ-21мп.

Магістерська дисертація, 2023 рік, сторінок – 83 с., рисунків – 18, таблиць – 9, літературних джерел – 25, додатків – 1.

Виявлено рух іонів в прилеглих до електрода шарах моторної оливи М-16ІХП-3 за характерним для них індуктивним гальмуванням, яке викликає зміщення фази імпедансу від -90° , характерних для чистого конденсатора, до величини $-15\dots-30^\circ$, яка є позитивнішою внаслідок впливу індуктивності. Ефект стабільний при частотах нижче 30 кГц за температури 50°C . Виявлена електрохімічна корозія сталі в моторній оливі за зниженням комплексного опору у діапазоні частот 10...100 Гц, що можна пояснити необоротними корозійними процесами, які збіднюють приелектродний шар мастила за деполяризаторами і лігандами. Встановлено, що відпрацьована моторна олива містить сумарно більше іоногенів, проте свіжа олива містить більше іоногенів, що дисоціюють при підвищенні температури й забезпечують вищу електропровідність при нагріванні. За даними гравіметрії корозія у свіжій оливі в чотири рази повільніша такої у відпрацьованій оливі й на два-три порядки повільніше ніж корозія з кисневою деполяризацією при повному зануренні у водне середовище. Виявлено від'ємний активний опір корозійному процесу за кімнатної температури при частотах вище 4 кГц, а у перехідному процесі за температури 50°C при частотах вище 13 кГц, що пояснюється надшвидким реагуванням лігандів і окисників сорбованих на поверхні сталі без їх переміщення у просторі, яке ефективніше перебігає при вищій температурі й тому при 50°C спостерігається при вищих частотах.

Ключові слова: КОРОЗІЯ, МОТОРНА ОЛИВА, ІМПЕДАНС, ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНА КОРОЗІЯ.

ABSTRACT

Corrosion of internal combustion engine elements in engine oil at high temperature.

A. Pysarenko, Kyiv: National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Faculty of Chemical Technology, ChE-21mp group.

Master's thesis of the educational and qualification level "Master": 83 pages, 18 figures, 9 tables, 25 literary sources.

The movement of ions in the layers of M-16IHP-3 motor oil adjacent to the electrode was detected by inductive braking characteristic of them, which causes a phase shift of the impedance from -90° , characteristic of a pure capacitor, to $-15\dots-30^\circ$, which is more positive due to influence of inductance. The effect is stable at frequencies below 30 kHz at a temperature of 50 °C. Electrochemical corrosion of steel in engine oil was detected by the decrease of complex resistance in the frequency range of 10...100 Hz, which can be explained by irreversible corrosion processes that impoverish the near-electrode layer of lubricant behind depolarizers and ligands. It was established that used motor oil contains more ionogens in total, but fresh oil contains more ionogens, which dissociate when the temperature rises and provide higher electrical conductivity when heated. According to gravimetry, corrosion in fresh oil is four times slower than in used oil and two to three orders of magnitude slower than corrosion with oxygen depolarization when fully immersed in an aqueous environment. A negative active resistance to the corrosion process at room temperature at frequencies above 4 kHz was revealed, and in the transient process at a temperature of 50°C at frequencies above 13 kHz, which is explained by the ultra-fast reaction of ligands and oxidants sorbed on the steel surface without their movement in space, which runs more effectively at a higher temperature and therefore at 50 °C it is observed at higher frequencies.

Keywords: CORROSION, ENGINE OIL, IMPEDANCE, HIGH TEMPERATURE CORROSION.

ЗМІСТ

ВСТУП	7
РОЗДІЛ 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	10
1.1 Моторні оливи, їх класифікація та основні властивості	10
1.1.1 Моторні оливи та основні вимоги до них	10
1.1.2 Класифікація моторних олив	13
1.1.2.1 В'язкісна класифікація моторних олив за SAE.....	13
1.1.2.2 Класифікація моторних масел за API	13
1.1.3 Основні властивості моторних олив.	14
1.1.3.1 Антиокиснювальні властивості	16
1.1.3.2 Захисні та корозійні властивості моторних олив.....	19
1.1.4 Умови роботи моторних олив.....	21
1.2 Корозія металів в моторних оливах	24
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТІВ.....	28
2.1 Визначення кінематичної в'язкості моторної оливи	28
2.2 Визначення лужного числа моторної оливи	31
2.3 Визначення корозійності моторної оливи гравіметрією.....	33
2.4 Визначення електрохімічної складової корозійності моторної оливи ..	38
РОЗДІЛ 3 РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ.....	40
3.1 Кінематична в'язкість моторної оливи	40
3.2 Загальне лужне число моторної оливи	41
3.3 Корозійність моторної оливи за гравіметрією	46
3.4 Електрохімічна складова корозивності моторної оливи.....	47
РОЗДІЛ 4 РОЗРОБКА СТАРТАП-ПРОЕКТУ	63
4.1 Загальна характеристика продукту, що пропонується.....	63
4.2 Розкриття сутності власної розробки.....	68
4.3 Аналіз зовнішнього та зовнішньо-оперативного середовищ розробки	68
4.4 Визначення ключових факторів успіху та SWOT-аналіз.....	71
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	76
ДОДАТОК.....	79

ВСТУП

Актуальність теми. Розвиток сучасних транспортних засобів із двигунами внутрішнього згорання відбувається на фоні постійної стрімкої технологічної еволюції, де високотехнологічні двигуни внутрішнього згорання встановлюють нові стандарти ефективності та екологічної сумісності. Однак, разом із досягненнями в галузі технічного прогресу, зростають виклики, пов'язані із збільшенням температур у внутрішньому середовищі двигунів.

У свіжих оливах корозійно-агресивні продукти – активні сполуки сірки, неорганічні кислоти та луги, вода – відсутні. Кількість малоактивних органічних кислот обмежена гранично допустимою концентрацією. Але в процесі роботи масло окислюється, у ньому накопичуються органічні кислоти, пероксиди, смолисті речовини. У двигуні оливи контактують з продуктами згорання палива, в результаті яких утворюються корозійно-активні оксиди сірки і кислоти. При невиконанні умов перевезення, зберігання та заправлення автомобілів у маслі може накопичуватися вода.

Кисень і вода можуть з'єднуватися з металом, утворюючи гідроксиди. Надалі гідроксид вступає в реакцію обміну з органічними кислотами з утворенням солей та води. Так відбувається корозія металів високомолекулярними органічними кислотами.

Корозія металів і особливо схильних до неї підшипникових сплавів з кольорових металів проявляється по-різному, часто послідовно протікаючими процесами. Спочатку на поверхні з'являються темні плями (скупчення шорстких точок), які поступово заглиблюються та переходять у раковини. При сильнішій корозії утворюються тріщини, що з'єднують раковини, спостерігається зміна кольору металу.

Однією з ключових технічних та наукових проблем, яка виникає внаслідок високих температур у двигунах внутрішнього згорання, є корозія

елементів у моторній оливі. Високі температури, які виникають під час горіння пального в циліндрах двигуна, впливають на фізичні та хімічні властивості оливи, що може спричинити корозійні процеси на поверхнях металевих елементів.

Зростання температур в області деталей двигуна створює умови для інтенсивного розвитку корозійних процесів, що може призвести до серйозних наслідків для ефективності та тривалості служби двигуна. Це може виявити негативний вплив на роботу металевих компонентів, ведучи до їх деформацій, втрати міцності. При цьому невирішеною лишається ключова проблема виявлення внеску електрохімічної корозії в загальний процес корозійно-механічного руйнування металів, при тому, що знати її необхідно для вибору адекватних протикорозійних заходів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана на кафедрі технології електрохімічних виробництв КПІ ім. Ігоря Сікорського за д/б МОНУ № 2509п «Електрохімічні системи визначення оксиду азоту(II) для моніторингу повітряного середовища та для використання в медико-біологічних дослідженнях» у 2023 році.

Мета дослідження. Метою дослідження є визначення електрохімічної складової корозії сталі у моторній оливі за високих температур.

Задачі дослідження:

- визначити фізико-хімічні властивості моторної оливи М-16ІХП-3;
- визначити корозійні властивості моторної оливи за стандартними методиками;
- виявити електрохімічну складову корозії сталі.

Об'єкт дослідження – корозія сталі в моторній оливі М-16ІХП-3 за умов роботи та простою двигунів внутрішнього згорання.

Предмет дослідження – електрохімічна складова корозії сталі в моторній оливі М-16ІХП-3 за температур зберігання і роботи двигуна.

Методи досліджень: віскозиметрія, потенціометричне титрування, гравіметрія, спектроскопія електрохімічного імпедансу.

Наукова новизна отриманих результатів:

- вперше з застосуванням фазово-частотного аналізу виявлено електрохімічну корозію сталі в моторній оливі;
- вперше показано наявність іонів в моторній оливі М-16ІХП-3, зростання дисоціації іоногенних речовин при підвищенні температури та виявлено електрохімічну складову корозії за індуктивною природою зміщення фази електрохімічного імпедансу;
- вперше виявлено негативний опір корозійному процесу сталі в моторній оливі та дано його пояснення надшвидкою взаємодією собованих на поверхні сталі деполіаризаторів і лігандів без їх фізичного переміщення у просторі за діапазону частот поляризації синусоїдальною напругою вище 4 кГц, який зміщується вище 13 кГц при 50 °С внаслідок збільшення рухливості іонів та молекул при нагріванні.

Практичне значення отриманих результатів:

- розроблено методику визначення електрохімічної складової корозії сталі в моторній оливі методом фазово-частотного аналізу імпедансу;
- встановлено, що свіжа олива М-16ІХП-3 має вищу концентрацію іоногенів ніж відпрацьована, хоча остання в 4 рази корозивно агресивніша, що має значення для розробки протикорозійних заходів.

Апробація результатів: проведена на міжнародній конференції The II International Scientific and Practical Conference "Research work in the system of training teachers in technological fields", January 15-17, 2024, Berlin, Germany.

Публікації: за темою дисертації опубліковано тези 1 доповіді на міжнародній конференції.

Структура та обсяг дисертації: складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків та списку використаної літератури. Загальний обсяг 83 с., у т.ч. 9 таблиць, 18 рисунків, 1 додатку. Список використаної літератури включає 25 джерел.

РОЗДІЛ 1

ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Моторні оливи, їх класифікація та основні властивості

1.1.1 Моторні оливи та основні вимоги до них

Моторні оливи — оливи, що застосовуються основним чином для охолодження і зниження тертя між рухомими деталями поршневих і роторних двигунів внутрішнього згоряння.

Всі сучасні моторні оливи складаються з базових олив і присадок, які покращують їх властивості. У якості базових олив зазвичай використовують дистилятні і остаточні компоненти різної в'язкості (вуглеводні), їх суміші, вуглеводневі компоненти, отримані гідрокрекінгом і гідроізомеризацією, а також синтетичні продукти (високомолекулярні вуглеводні, поліальфаолефіни, складні ефіри та інші). Більшість всесезонних олив отримують шляхом загущення малов'язкої основи макрополімерними присадками.



Рисунок 1.1 – Мінеральна моторна олива



Рисунок 1.2 – Синтетична моторна олива

Моторна олива — важливий елемент для роботи двигуна. Воно може і надійно виконувати свої функції, забезпечуючи заданий ресурс двигуна, тільки в точній відповідності з його властивостями тим термічним, механічним і хімічним впливом протягом тривалого часу, яким олива піддається в змащувальній системі двигуна і на поверхні змащених і охолоджуваних деталей. Взаємовідповідність конструкції двигуна, умов його експлуатації та властивості оливи — одна з найважливіших умов досягнення високої надійності двигунів. Сучасні моторні оливи повинні відповідати багатьом вимогам, головні з яких перераховані нижче [1]:

- високі миючі, диспергуюче-стабілізуючі властивості по відношенню до різних нерозчинних забруднень, що забезпечують чистоту деталей двигуна за рахунок запобігання на них забруднень, що знаходяться в складі оливи;

- висока термічна і термоокислювальна стабільність дозволяє використовувати оливи для охолодження поршнів, підвищувати граничний нагрів оливи в картері, збільшувати термін заміни;
- достатні протизносні властивості, що забезпечують міцність масляної плівки, необхідну в'язкість при високій температурі і високому градієнті швидкості зсуву, здатність хімічно модифікувати поверхню металу в граничному режимі і нейтралізувати кислоти, що утворюються при окисненні масла із продуктів згоряння палива,
- відсутність корозійного впливу на матеріали деталей двигуна як у процесі роботи, так і при довгих простоях;
- стійкість до старіння, здатність протистояти зовнішньому впливу з мінімальним погіршенням властивостей;
- пологість в'язкісно-температурної характеристики, забезпечення холодного пуску, прокачування при холодному пуску та надійного змащування в екстремальних умовах при високих навантаженнях та температурі навколишнього середовища;
- сумісність із матеріалами ущільнень, сумісність із каталізаторами системи нейтралізації відпрацьованих газів;
- мала спінюваність при високих та низьких температурах;
- мала леткість, низька витрата на чад (екологічність).

До деяких олив висувають особливі, додаткові вимоги. Так, оливи, загущені макрополімерними присадками, повинні мати необхідну стійкість до механічної, термічної деструкції; для суднових дизельних олив особливо важлива вологостійкість присадок та мала емульгуваність з водою; для енергозберігаючих – антифрикційність, сприятливі реологічні властивості [1].

1.1.2 Класифікація моторних олив

1.1.2.1 В'язкісна класифікація моторних олив за SAE

SAE – аббревіатура від Society of Automotive Engineers (Товариство Автомобільних Інженерів у США). Американські інженери виділили в'язкість, як ключову властивість моторних олив, тому класифікували автомобільні оливи за цим параметром[1].

Саме від в'язкості залежить швидкість надходження оливи до деталей двигуна та якість їх змащування. Таким чином, в'язкість насамперед впливає на рівень захисту двигуна. Наскільки текучість дозволить оливі швидко потрапляти на деталі двигуна при холодному пуску і залишатися на них в умовах дуже високих температур, настільки надійно буде захищено двигун автомобіля. В'язкість реагує на зміну температури. При цьому потреба двигуна в оливі зберігається постійно як при -20°C , так і при $+150^{\circ}\text{C}$. Класифікація SAE заснована на стабільності в'язкості олив при підвищенні або зниженні температури до певного рівня. Вона вказує на той діапазон температур, в якому кожна конкретна олива ідеально захищає двигун.

1.1.2.2 Класифікація моторних масел за API

Класифікація моторних олив за API (Американський Інститут Нафти) широко визнана, як та, яка встановлює мінімальні робочі стандарти і рівні якості олив для бензинових і дизельних двигунів [1]. Ця класифікація була значно удосконалена в міру зростання вимог до якості мастильних матеріалів, що, у свою чергу, було викликано значним покращенням технологій двигунів, що спричинило ще й збільшення потужності двигунів даних розмірів, покращення якості металу, з якого виготовляються деталі

двигунів та підвищення механічної міцності, і навіть, звісно, збільшення експлуатаційних навантажень.

Моторні оливи для бензинових двигунів позначаються в цій класифікації літерою S (сервісна станція), і категорії знаходяться в межах від SA (оливи для роботи в найлегших режимах, що містять невелику кількість або зовсім не містять присадок) до найновішої категорії SN (оливи для сучасних) потужних, багатоклапанних двигунів, часто з турбо і супернаддувом). Аналогічним діапазоном категорій відрізняються оливи для дизельних двигунів, де назва категорії починається з літери C (комерційні). Сюди належать категорії від CA до CJ-4. Це оливи, розраховані працювати у нових дизелях і за сучасних експлуатаційних умовах.

1.1.3 Основні властивості моторних олив.

В'язкість - одна з найважливіших властивостей масла, що визначає його застосування в двигунах різних типів. Розрізняють динамічну, кінематичну та технічну в'язкість. Динамічна в'язкість обумовлена внутрішнім тертям між шарами масла, що рухаються, і вимірюється в пуазах (П). Кінематична в'язкість - визначається як відношення динамічної в'язкості до густини за тієї ж температури і вимірюється в сантистоксах (сСт). Технічна, або умовна в'язкість визначається як відношення часу зтікання з віскозиметра 200 мл масла, взятої в секундах, на час закінчення з того ж віскозиметра за тих же умов 200 мл води. В даний час для оцінки цієї властивості масла зазвичай використовується індекс в'язкості, що характеризує пологість кривої залежності кінематичної в'язкості масла від температури. .

Коксівність - визначає схильність масла до утворення нагарів і смол. Низьку коксівність мають добре очищені олії. У ході експлуатації автомобіля коксівність масла, залитого в його двигун, підвищується через процеси

окиснення та смолоутворення. Схильність масла до утворення нагару характеризує його коксівне число, яке визначається за результатами випаровування 10 г олії в безповітряному середовищі. Для малов'язких масел коксівність зазвичай становить не більше 0,1 - 0,15%, для масел з великою в'язкістю - до 0,7%.

Зольність - характеризує наявність в маслі мінеральних речовин, що залишилися після його очищення або містяться в складі присадок, які при згорянні масла утворюють золу. Масло з високою зольністю має високу схильність до нагароутворення. Як правило, високу зольність мають або погано очищені олії, або олії з застарілими пакетами присадок (наприклад, миючими присадками класу сульфонатів, що утворюють при згорянні дуже тверду і абразивну сульфатну золу). Зольність моторних масел вище 1% вважається високою, старі масла з присадками могли мати зольність до 3...4%.

Вміст механічних домішок, що збільшують зношування двигуна і здатні засмічувати масляні канали та фільтри. Наявність у маслі механічних домішок зазвичай є наслідком низької культури виробництва та зберігання оливи. У ході експлуатації автомобіля він підвищується через накопичення продуктів зношування (насамперед вкладишів колінчастого валу).

Вміст води - вода є шкідливою домішкою, що сприяє утворенню емульсії (піни), що погіршує змащування двигуна через забивання каналів, а також сприяє шламоутворенню.

Лужне число — характеризує вміст у маслі водорозчинних кислот і лугів, що визначає його корозію на метали і миючу здатність. Виражається через кількість гідроксиду калію (KOH) на грам масла (мгKOH/г). Під час експлуатації автомобіля вміст кислот у маслі підвищується, а лужне число падає, що пов'язано з підвищенням його корозійної активності і погіршенням миючих властивостей.

Миючі властивості масла - його здатність перешкоджати появі темних лакових відкладень на спідниці та бічній поверхні поршня. Визначаються

якістю очищення базової олії, її лужним числом, а також вмістом та рівнем якості миючих, диспергуючих та інших присадок, що утримують забруднення у складі олії та перешкоджають їх осадженню на поверхні деталей.

Температура спалаху - характеризує наявність в маслі легкокиплячих фракцій, що визначає його схильність до згоряння та нагароутворення при зіткненні з розжареними деталями двигуна. Хороші масла характеризуються високою температурою спалаху. У результаті експлуатації падає через розрідження масла.

Температура застигання - визначає момент втрати олією рухливості, тобто, здатності поводитися як рідина. Пуск двигуна можливий лише за температури більшої температури застигання масла.

Колір масла та його прозорість — частково характеризують якість масла. Раніше, коли в ходу були виключно мінеральні масла без присадок, якість масел в рамках одного і того ж сорту визначали за його кольором: добре очищені масла мали золотисто-медовий або бурштиновий колір і високу прозорість, погано очищені — темний коричневий, аж до майже чорного. . В даний час цей не є визначальним при визначенні якості моторних масел, оскільки сучасні масла можуть мати широкий спектр кольорів, залежно від типу базового масла та складу пакету присадок. У ході експлуатації масла воно темніє, що є наслідком окислення базового масла та накопичення в ньому забруднень.

1.1.3.1 Антиокиснювальні властивості

Однією з найважливіших властивостей мастильних матеріалів, що характеризує їх при тривалій роботі машин і механізмів, є стабільність проти окиснення при підвищених температурах. Термоокиснювальна стабільність характеризує схильність оливи до утворення розчинених та нерозчинених у

ній продуктів окиснення. При зберіганні нафтових мастильних матеріалів при відносно невисокій температурі навколишнього середовища їхній хімічний склад і властивості змінюються незначно. Оптимально очищена олива при зберіганні у неопалюваному приміщенні в герметичній тарі може зберігати свої фізикохімічні та експлуатаційні показники, в тому числі і стабільність проти окиснення протягом багатьох років. Олива в основному окиснюється у процесі роботи, коли вона опиняється під впливом високих температур та інших факторів. Окиснення оливи призводить до зміни її хімічного складу. В оливі з'являються кислоти, що мають високу корозійну агресивність, олива темнішає, стає більш в'язкою, у ній накопичуються механічні домішки органічного походження. При цьому експлуатаційні властивості різко погіршуються. Глибокі зміни якості оливи викликають необхідність її заміни. Сприятливі умови для окиснення вуглеводневих олив створює добра розчинність у них кисню. Вирішальний вплив на окислюваність мастильних матеріалів має температура. Вже при температурі оливи близько 50°C та вище процес окиснення може проходити досить помітно, особливо в умовах контакту з повітрям протягом тривалого часу. Із збільшенням температури до 150°C швидкість окиснення різко зростає. При постійній температурі процес окиснення відбувається в три етапи [2].

Початкова стадія – індукційний період характеризується уповільненим ходом процесу. Протягом індукційного періоду окиснювальна агресивність кисню повітря відносно вуглеводнів (збільшення кислотності, в'язкості, наявності осадів) практично не виявляється. Тривалість цього періоду залежить від хімічного складу і глибини очищення олив, наявності металів, які каталізують окиснення, температури та інших факторів. Після закінчення індукційного періоду інтенсивність взаємодії оливи з киснем різко зростає, починається процес ініціювання окиснення. Він супроводжується виділенням теплоти й інтенсивним утворенням і накопичуванням у оливі кислих та нейтральних продуктів окиснення. Залежно від хімічного складу олив, у стадії інтенсивного окиснення, можуть утворюватися різноманітні продукти

в різних співвідношеннях. Після стадії ініціювання процес протягом певного часу прагне до стабілізації. На швидкість окиснення оливи суттєво впливають метали, з яких виготовлені деталі машин і механізмів. Значну каталітичну дію на окиснювальний процес має залізо і мідь, а також їхні сполуки. На інтенсивність і глибину окиснення оливи впливають також частки металів та забруднення неорганічного походження, які потрапляють у оливу внаслідок зношування, недостатнього очищення всмоктуваного повітря, а також металоорганічні сполуки, що утворюються внаслідок корозії або взаємодії продуктів зношування з органічними кислотами. Всі ці речовини також каталітично прискорюють процес окиснення оливи. Стабільність мастильних матеріалів проти окиснення залежить як від структури та властивостей вуглеводів, так і від наявності різноманітних сірчистих, азотних і кисневмісних речовин, що входять до складу оливи. Найстабільнішими проти окиснення є ароматичні вуглеводні без бокових ланцюгів. За ними слідує нафтонові вуглеводні і найбільш нестійкими є алкани. Наявність бокових ланцюгів у молекулах циклічних вуглеводнів знижує їхню стабільність проти окиснення. Чим більше бокових ланцюгів у молекулах ароматичних та нафтонових циклів і чим вони довші, тим менш вони стійкі до впливу кисню. Різноманітні типи вуглеводнів, що входять у базову оливу, дають різні за хімічним складом та фізичними властивостями кінцеві продукти окиснення. Окиснення оливи протікає як послідовна ланцюгова реакція за двома напрямками з утворенням нейтральних та кислих продуктів. Першими проміжними продуктами окиснення вуглеводнів є пероксиди (нейтральні кінцеві сполуки, які перетворюються далі у кислоти і гідрокислоти). Крім того, як проміжні продукти окиснення, можуть утворюватися альдегіди, кетони та спирти. В міру збільшення ступеня окиснення оливи знижується розчинність її продуктів, збільшується їхня молекулярна маса, відбувається ущільнення і утворюються продукти конденсації та полімеризації – асфальтени, естоліди, смоли та ін. Кінцеві

продукти окиснювальної полімеризації карбени і карбоїди не розчиняються у органічних сполуках [2].

1.1.3.2 Захисні та корозійні властивості моторних олів

Захист деталей машин від корозії є актуальним на всіх стадіях: виготовлення, експлуатації та зберігання техніки. Це одна з найважливіших проблем хімотології. При зберіганні техніки на відкритих майданчиках двигуни піддаються корозійному впливу, що викликає іржавіння таких деталей, як дзеркало циліндрів, поршневі кільця, підшипники ковзання, кулачки, штовхачі механізму газорозподілу та ін. знижує довговічність двигуна загалом. Корозійні процеси посилюються з підвищенням вологості та температури повітря. Корозійна дія особливо інтенсивна, якщо двигун експлуатується або зберігається в районах вологого спекотного тропічного та морського клімату. Корозійні властивості масел залежать від наявності в них органічних кислот, перекисів та інших продуктів окиснення, сірчистих сполук, неорганічних кислот, лугів та води. Товарні масла характеризуються низькою корозійною активністю. Присутність у товарних маслах органічних кислот пов'язано з їх неповним видаленням у процесі очищення та оцінюється кислотним числом. Для товарних масел воно не перевищує 0,4 мг КОН на 1 г масла.

У процесі експлуатації двигуна вміст кислот в маслі зростає в 3-5 разів і залежить від його хімічної стабільності, вмісту антиокислювачів та умов роботи. Ці кислоти найбільш небезпечні, тому що розчиняються у воді та дисоціюють на іони.

Дослідженнями Н. І. Черножукова встановлено, що при згорянні масла високомолекулярні органічні кислоти, що утворюються, діють на метали, що піддаються електрохімічному розчиненню тільки в присутності кисню і води.

Електрохімічну корозію можна подати у вигляді реакції металу (Me) з водою та киснем:



Корозійна активність високомолекулярних органічних кислот небезпечна для кольорових металів та сплавів. Крім того, корозійна активність олій пов'язана також із вмістом у них сірчистих сполук (15-20 %) у вигляді сульфідів, компонентів залишкової сірки, видозміна яких при підвищених температурах призводить до появи сірководню, меркаптанів та інших активних продуктів.

Робота двигуна на сірчистому паливі спричиняє появу неорганічних кислот. За рахунок конденсації в картері двигуна сірчаного та сірчистого газів спільно з парами води відбувається утворення сірчаної та сірчистої кислот, які найбільш сильно руйнують свинець та кадмій.

Захисні властивості масел обумовлюються створенням захисного шару на поверхні металу, який у свою чергу складається з трьох шарів:

- нижній шар є хімічною сполукою компонентів масла з металом (хемосорбційний шар);
- середній утворюється з допомогою адсорбції поверхнево-активних речовин (адсорбційний шар);
- верхній шар - об'ємний шар масла, він не захищає поверхні від проникнення вологи та газів, а навпаки їх транспортує.

Так, основним бар'єром, що знижує корозійну активність працюючих масел, є поверхнево-активні та хімічно активні речовини, що виконують роль інгібіторів корозії, що сприяють утворенню на металевих поверхнях захисних шарів (плівок).

Корозійні процеси у двигунах пригнічують такими способами:

- нейтралізацією кислих продуктів;

- уповільненням окисних процесів;
- створенням на металевих поверхнях захисних плівок.

Для уповільнення процесів окиснення в маслі вводять антиокиснювальні присадки, проте вони повністю не запобігають накопиченню продуктів окиснення, тому для створення на поверхнях захисної тонкої плівки в маслі вводять пасиватори. Ці органічні сполуки, що містять сірку, фосфор або хлор, здатні в результаті хімічної взаємодії присадки з металом утворювати на поверхні деталей стійкі захисні плівки. Крім того, для зменшення корозійного зносу в маслі вводять антикорозійні присадки, що володіють лужними властивостями, що забезпечують нейтралізацію кислих продуктів.

1.1.4 Умови роботи моторних олів

Умови роботи моторного масла в різних зонах двигуна різко різняться за температурою та іншими параметрами. Зазвичай виділяють три характерні зони роботи моторного масла:

- камера згоряння циліндра;
- пару «циліндр-поршень»;
- картер.

У камері згоряння, куди масло потрапляє через нещільності поршневих кілець і ущільнень впускних клапанів, температура досягає 2000°C і вище, при цьому масло піддається активному окисленню і частково згорає, утворюючи золу і кокс і частково змішується зі смолистими осадами палива, в результаті утворюючи тверді коксоподібні відкладення на стінках камери згоряння, днищах поршнів, клапанах, що виступають у камеру згоряння, на частинах свічок запалювання та верхніх поршневих кільцях.

Нагароутворення йде більш інтенсивно в двигунах з низькою температурою в камері згоряння, що визначається як конструктивними параметрами, так і умовами експлуатації - при роботі двигуна тільки в режимах часткових навантажень, тривалих прогрівах, частих запусках і зупинках, відхилення складу паливної суміші у бік збагачення та переохолодження двигуна нагароутворення різко збільшується. У двигунах, що працюють із частими запусками та зупинками, утворюється специфічна форма нагару, що має темний колір, зернисту структуру та високу твердість. У такому нагарі міститься велика кількість металевих частинок та пилу, а також коксу.

При високій температурі в камері згоряння, особливо при роботі двигуна в режимі, близькому до повної потужності, відбувається самоочищення від нагару за рахунок згоряння останнього. У двигунах, що тривало працюють при високих оборотах і під великим навантаженням, нагар пухкий порошкоподібний, сірого кольору, товщина його шару не перевищує 1 мм.

За наявності нагару в камері згоряння бензиновий двигун стає чутливим до октанового числа палива, що вимагає використання бензину з вищим октановим числом, ніж зазначено в інструкції. Нагар на електродах свічок порушує роботу системи запалювання, а його тверді частинки, що потрапляють в масло, особливо - сульфатна зола, що володіє високими абразивними якостями, що утворюється при згорянні деяких присадок (в основному миючих), підвищують механічне зношування двигуна. За наявності великої кількості нагару через його ізолюючу дію температура деталей, прилеглих до камери згоряння, може підвищитися настільки, що виникають процеси калільного запалювання (самоспалення палива) і детонації, внаслідок чого може відбуватися оплавлення поршнів і прогорання випускних клапанів.

Дизельні двигуни менш чутливі до нагароутворення. Тим не менш, і в них сильне нагароутворення може призвести до закоксування форсунок,

пригорання поршневих кілець, зависання і прогар клапанів, що викликає зниження потужності і підвищення інтенсивності зносу.

У парі «циліндр-поршень» масло знаходиться у вигляді тонкої плівки, яка піддається впливу досить високих (200-300 ° C) температур. Легкі фракції масла при цьому частково випаровуються, а частково окиснюються, утворюючи темні лакові відкладення на спідниці і внутрішніх поверхнях поршня, в проточках для поршневих кілець і на верхній головці шатуна. Різка посилення лакоутворення спостерігається за наявності прориву газів із камери згоряння через поршневі кільця. Лакові відкладення порушують тепловідведення від деталей поршневої групи, приводячи до їх перегріву і пригорання поршневих кілець, що викликає падіння компресії, а в дизелі - утруднений пуск до повної неможливості запуску. При роботі на маслах без миючих присадок колір лакових відкладень темно-коричневий до чорного, при інтенсивності лакоутворення (4-6 балів). Масла з миючими присадками можуть залишати помірну кількість світло-коричневого лаку (1-2 бали), а за певних умов і повністю запобігають лакоутворенню (0-1 бал).

У картері двигуна температура зазвичай становить близько 50 ... 100 ° C, при цьому масло практично не піддається окисненню. Однак при нагріванні масла до 120°C і більше, що виникає зазвичай через прорив у картер гарячих газів при поганій роботі вентиляції картера, процеси його окиснення різко прискорюються, починається його термічний розпад і згоряння, підвищується корозійна активність масла через накопичення в ньому продуктів окиснення та розпаду. Переохолодження масла в картері при робочій температурі двигуна нижче за розрахункову (наприклад, при несправності термостата) також небезпечно, оскільки при зниженні його температури нижче 35°C в картері двигуна і в масляних каналах відбувається накопичення шламу - липкої маси від сіро-коричневого до чорного. кольору. Шлам складається з масла, палива та продуктів їх окиснення, води, смолистих речовин, сажі, пилу, продуктів зносу двигуна тощо. У найгіршому випадку шлам забиває сітку маслоприймача, маслопроводи та масляні

фільтри, порушуючи подачу масла. Різке підвищення шлакоутворення відбувається при попаданні в масло води, однією з причиною якого є конденсація пари при зниженій робочій температурі двигуна і тривалій роботі на холостому ході, особливо при несправній або недостатньо ефективній вентиляції картера.

1.2 Корозія металів в моторних оливах

Існує кілька причин корозії двигуна, що впливає на різні компоненти та області під капотом. Корозія розвивається довго і в основному спричинена шкідливими хімічними реакціями в двигуні.

Високотемпературна корозія – якщо ваш автомобіль працює надто гаряче, існує ризик окислення, що може призвести до іржі в деяких частинах двигуна. Високотемпературна корозія виникає внаслідок тертя, яке виникає неякісну моторну оливу.

Щілинна корозія – виникає на невеликих ділянках і щілинах навколо двигуна, включаючи ущільнення та прокладки. Цей тип корозії спричинений відкладеннями, які з часом поступово руйнують компоненти.

Хімічна корозія – хімічна корозія виникає, коли в двигуні утворюються шкідливі сполуки, наприклад, сірчана кислота. Такі сполуки утворюються, коли паливо та масло змішуються з молекулами води, і їх вплив може бути шкідливим для деяких компонентів двигуна.

Гальванічна корозія – це відбувається в результаті електрохімічної реакції, коли два різні метали вступають в електричний контакт один з одним.

Якщо корозію двигуна не контролювати, вона може призвести до поломок і дорогих рахунків за ремонт; це також може обмежити термін служби вашого автомобіля. Типові несправності, які можуть виникнути внаслідок корозії двигуна:

Перегрів – коли в двигуні є корозія, ви можете зіткнутися з проблемами перегріву. Це викликано тертям, яке з часом посилюється внаслідок корозії, і може призвести до витоків або інших пошкоджень у системі охолодження.

Зменшення ефективності – корозія двигуна може спричинити низку проблем з роботою двигуна, включаючи пропуски запалювання та зниження ефективності. Це тому, що корозія та відкладення перешкоджають циклу згоряння, а це означає, що двигун не може обробляти повітря та паливо з нормальною швидкістю.

Несправні паливні форсунки – поширений тип щілинної корозії виникає в паливних форсунках, які можуть забиватися відкладеннями та з часом викликати несправності. Це призводить до падіння ефективності двигуна.

Заблоковані паливні та масляні фільтри – іржа та відкладення в моторному маслі можуть призвести до утворення «шламу», який блокує паливні та масляні фільтри та може спричинити ряд несправностей і проблем.

Зменшення терміну служби оливи. Ви можете виявити, що вам потрібно частіше замінювати моторну оливу через відкладення в системі, які змінюють її колір і консистенцію, а також її здатність змащувати двигун.

Корозія в двигунах внутрішнього згоряння спричинена сірчаною кислотою, яка утворюється внаслідок з'єднання сірки, яка міститься в низькосортному паливі та маслі, з водою, яка надходить або утворюється в двигуні. Значна частина цих проблем виникає взимку і може бути пов'язана безпосередньо з дією води, яка конденсується всередині циліндрів і картера під час запуску холодного двигуна. Вода руйнує масляну плівку і вступає в прямий контакт з металом поршнів, циліндрів та інших деталей, викликаючи їх іржавіння. Якщо це станеться, і система змащування не подаватиме більше масла на поверхні одразу після повторного запуску двигуна, ймовірно, утворяться подряпини на циліндрах і поршнях, або, якщо двигун буде

зупинено до того, як він прогріється, утвориться конденсат та іржа. швидко і призведе до надмірного зносу [3].

Корозія металів у середовищі моторної оливи насамперед призводить до утворення мил, органічних кислот, які прискорюють окиснення оливи та зумовлюють зростання діелектричних втрат.

Можна вважати, що мідь є найчутливішим індикатором корозійної агресивності моторних оливок. Цікаво, що маса пластинок з олова, його сплавів та більшості інших вивчених металів у процесі випробування зростає, що також обумовлено корозією. Однак солі, що при цьому утворюються, малорозчинні в маслі і при відсутності механічного впливу зберігаються на поверхні пластинок.

Внаслідок впливу окислюючого моторного масла на мідь на поверхні останньої утворюються плівки, що мають електроізоляційні властивості.

Встановлено, що перехідний опір зростає із збільшенням тривалості знаходження пластин у оливі з низьким лужним числом. У оливах різного походження зростання перехідного опору неоднаковий. У оливах, отриманих фенольним очищенням зі східних сірчистих нафт і які не містять антиокислювальних присадок, перехідний опір досить швидко починає перевищувати значення 30000 мкОм. У присутності іонулу в цій же оливі процес дещо сповільнюється. У маслі із сірчистих нафт, що зазнало гідроочищення, перехідний опір пластин зростає повільно. Інші масла займають проміжне положення. При введенні в гідроочищену оливу іонулу спостерігається парадоксальне явище - зростання перехідного опору, причому тим більший, чим вища концентрація присадки. У цих випадках, як і в більшості інших, зростання перехідного опору супроводжується збільшенням корозії міді.

У міру збільшення тривалості окиснення оливи корозія міді зростає. Однак настає момент, коли зміна маси мідної пластини сповільнюється; це пов'язано, очевидно, з осіданням на поверхні міді продуктів взаємодії її з кислими компонентами оливи, у результаті збільшується маса пластин.

Як правило, з підвищенням температури, за якої здійснюється контакт металу з оливою, корозія зростає. Це зумовлено впливом температури на швидкість корозійного процесу, а також на швидкість окиснення оливи та накопичення корозійно-агресивних продуктів окиснення.

Корозійна агресивність моторних олив, що не містять сірчистих сполук, істотно залежить від особливостей вуглеводневого складу олив. Так, при окисненні окремих вуглеводневих фракцій, виділених з типового моторного масла, таких, як метано-нафтенова, легка ароматична, середня ароматична, спостерігалось зростання корозії міді в оливі, що становить відповідно. Очевидно, це обумовлено тим, що в міру збільшення ступеня ароматичності фракцій в окисленому маслі зростає частка ароматичних гідроперекисів та ароматичних кислот. Як відомо, хімічна активність ароматичних кислот, що характеризується показником кислотності pK_a , становить 4,1 і нижче, доходячи до 1,4 багатоосновних кислот. Показник pK_a для аліфатичних кислот, що містять три і більше атомів вуглецю в ланцюзі, зазвичай дорівнює 48-50, отже, і хімічна активність таких кислот нижче. Істотне значення при оцінці корозійної агресивності моторних олив мають дані про кількісний вихід низькомолекулярних (водорозчинних) кислот при окисненні олив.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТІВ

2.1 Визначення кінематичної в'язкості моторної оливи

Кінематична в'язкість – показник, що характеризує текучість моторної оливи. Від значення кінематичної в'язкості залежить створення тиску в масляній системі двигуна.

Сутність методу визначення кінематичної в'язкості полягає у вимірі каліброваним скляним віскозиметром часу зтікання, в секундах певного об'єму випробуваної рідини під впливом сили тяжіння при постійній температурі. Кінематична в'язкість є добутком виміряного часу зтікання на сталу віскозиметра. Вимірювання проводиться 2 рази.

Віскозиметр заповнюють випробуваним нафтопродуктом і поміщають у баню. Якщо у зразку містяться тверді частинки, то перед завантаженням до бані, його фільтрують через скляний або паперовий фільтр. За наявності в нафтопродукті води його сушать безводним сульфатом натрію або прожареним крупнокристалічним хлоридом натрію, або прожареним хлоридом кальцію і фільтрують через паперовий фільтр. В'язкі продукти можна перед фільтруванням підігрівати від 50 до 100 °С.

Наповнений віскозиметр витримують у бані, доки він не прогріється до температури випробування. Якщо одна баня використовується для кількох віскозиметрів, не можна занурювати або виймати віскозиметри з бані, поки хоч один віскозиметр знаходиться в робочому стані. Так як час перебування в бані змінюватиметься в залежності від обладнання, температури та

кінематичних в'язкостей, час температурної рівноваги досягається експериментально.

Після того, як зразок досяг температурної рівноваги, використовуючи підсмоктувач, встановлюють висоту стовпчика зразка в капілярі віскозиметра до рівня, що знаходиться приблизно на 7 мм вище першої часової мітки.

При вільному зтіканні зразка визначають з точністю до 0,1 с час, необхідний для переміщення меніска від першої до другої мітки. Якщо час закінчення менший за встановлений мінімальний, підбирають віскозиметр з меншим діаметром капіляра і повторюють визначення.

Повторюють визначення, описане вище, для отримання другого значення та записують результат.

Якщо два виміри узгоджуються із встановленою величиною збіжності, то розраховують середнє арифметичне значення двох вимірів часу закінчення зтікання. Якщо ж два виміри не узгоджуються, слід повторити визначення після ретельного очищення та сушіння віскозиметра та фільтрації зразка [4].



Рисунок 2.1 – Установка термотон – 02 для визначення кінематичної в'язкості.

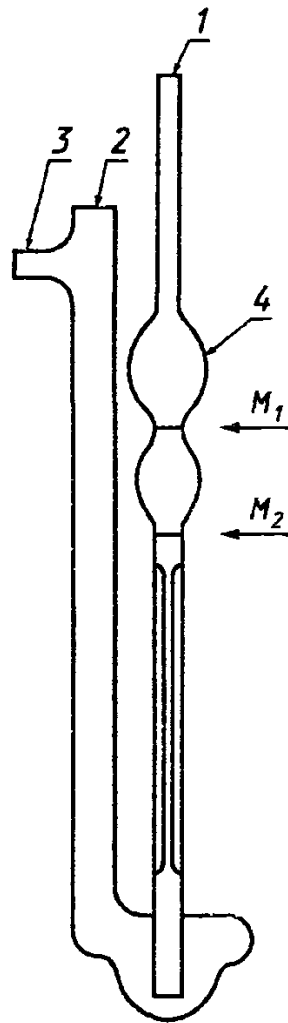


Рисунок 2.2 - Віскозиметр типу ВПЖ-2 [4]

На відвідну трубку 3 надягають гумову трубку. Далі, затиснувши пальцем коліно 2 і перевернувши віскозиметр, опускають коліно 1 в посудину з нафтопродуктом і засмоктують його (за допомогою гумової груші, водоструминного насоса або іншим способом) до мітки M_2 , стежачи за тим, щоб в рідині не утворилися бульбашки повітря. У момент, коли рівень рідини досягає мітки M_2 , віскозиметр виймають із посудини та швидко перевертають у нормальне положення. Знімають із зовнішнього боку кінця коліна 1 надлишок рідини і надягають на нього гумову трубку. Віскозиметр встановлюють у термостат так, щоб розширення 4 було нижче рівня рідини. Після витримки в термостаті не менше 15 хв засмоктують рідину в коліно 1

приблизно до $1/3$ висоти розширення 4. З'єднують коліно 1 з атмосферою і визначають час переміщення меніска рідини від мітки M_1 до M_2 [4].

2.2 Визначення лужного числа моторної оливи

Сутність методу визначення лужного числа полягає в тому, що випробовуваний нафтопродукт розчиняють у розчиннику і титрують потенціометрично спиртовим розчином хлоридної кислоти при використанні каломельного або хлорсрібного електродів.

Показники вимірювального приладу наносяться на графік вручну або автоматично відповідно до об'ємів титруючого розчину. Беруть тільки чотири точки перегину на кривій титрування. У разі, коли на кривій немає чіткої точки перегину, кінцеві точки беруть за показаннями вимірювального приладу, які відповідають окремим показанням для неводних кислотних розчинів.

У склянку для титрування місткістю 250 см^3 відбирають 1 г зразка і розчиняють у 125 см^3 розчинника для титрування. Готують електроди. Склянку поміщають на титрувальний стенд, регулюючи його положення так, щоб електроди наполовину були занурені в випробуваний розчин. Включають мішалку та регулюють обороти так, щоб, незважаючи на енергійне перемішування, розчин не розбризкувався і в ньому не утворювалися повітряні бульбашки. Додають невеликі порції $0,1 \text{ моль/дм}^3$ спиртового розчину хлоридної кислоти, після встановлення постійного потенціалу записують об'єм розчину, що додається, з бюретки та показання вимірювального приладу.

Титрування закінчують, коли потенціал після додавання $0,1 \text{ см}^3$ розчину хлоридної кислоти зміниться менш ніж на 5 мВ, а потенціал

системи, що визначається, вказує на те, що титрований розчин є більш лужним, ніж неводний лужний буферний розчин.

Видаляють розчин, що титрується, промивають електроди і кінець бюретки розчинником для титрування, потім пропан-2-олом або етанолом залежно від застосовуваного розчинника і закінчують промивання дистильованою водою [5].



Рисунок 2.3 – Прилад для визначення загального лужного числа потенціометричним титруванням

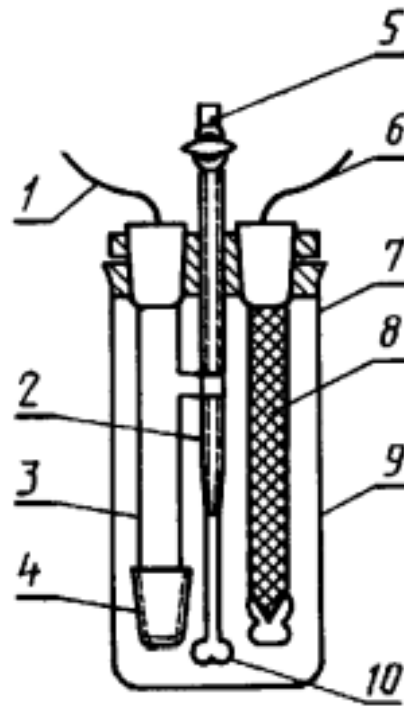


Рисунок 2.4 – Схема приладу для визначення загального лужного числа потенціометричним титруванням [5]

1 - провід для порівняльного електрода; 2 - подовжений кінець бюретки (перед мішалкою); 3 - електрод порівняння; 4 - трубка зі скляним шліфом біля основи; 5 - бюретка; 6 екранований провід для скляного електрода; 7 бакелітова основа; 8 - скляний електрод (захищений усередині); 9 - склянка; 10 - пропелерна мішалка.

2.3 Визначення корозійності моторної оливи гравіметрією

Сутність методу визначення корозійності на пластинках із свинцю полягає у визначенні зміни маси свинцевих пластинок, які піддалися періодичній дії на них випробуваного нафтопродукту і атмосферного повітря, нагрітих до температури 140 градусів за Цельсієм.

При експлуатації двигуна моторна олива в картері окислюється і у ньому поступово утворюються і накопичуються кислі продукти, здатні викликати корозійний знос деталей (особливо вкладишів підшипників) [6].

Однак не всі кислі продукти, що утворюються в оливі, однакові за агресивністю. Наприклад, високомолекулярні кислоти діють на метали слабше, низькомолекулярні – сильніше. Тому, при оцінці експлуатаційних властивостей оливи важливо знати не загальний вміст кислот і кислих продуктів, а ту дію, що вони мають на деталі двигуна, тобто корозійні властивості оливи. З метою зменшення корозійного впливу оливок в них додають спеціальні антикорозійні присадки [6].

Корозійність моторних оливок і присадок до них по методу НАМИ визначають на приладі ДК-НАМИ. Сутність методу полягає у визначенні втрати маси свинцевої пластини із свинцю марок С1 чи С2, яка піддається періодичному впливу випробуваної оливи і повітря при 140 °С. Метод передбачає визначення корозійності оливок протягом 10 г при 140 °С. На рис. 2.5 показано прилад ДК-НАМИ. Десять L - подібних скляних реакційних колб 2 розміщуються в спеціальній касеті 3, що обертається на валу приладу в рідині термостата 4. Через горловину в кожну L - подібну колбу вставляють скляний тримач із трубчастою ніжкою і стержень. Касета обертається в похилій площині (кут нахилу 20°) від електродвигуна 6, зв'язаного з валом приладу через редуктор 7. Для перемішування рідини (оливи) у термостаті на валу приладу під касетою встановлена мішалка 5. Термостатуюча рідина нагрівається за рахунок чотирьох нагрівальних елементів. Два з них підключені до електричної мережі постійно і служать тільки для початкового розігрівання рідини в термостаті до температури дослідів. Два інших включаються в електричну мережу через терморегулятор, що складається з контактного термометра 1 і реле. Касета піднімається і опускається піднімальним механізмом, що приводиться в дію від електродвигуна. Для занурення касети з колбами в термостат її надягають на верхній кінець вала, ставлять ручку перемикача на пульті керування приладу в режим «Робота» і

після початку обертання ведучого вала (проти ходу годинникової стрілки) злегка натискають вниз. Касета опускається до спеціального упора. При підйомі касети спочатку зупиняють електродвигун, перемикач повертають у режим «Підйом». При цьому ведучий вал обертається по ходу годинної стрілки, під тиском оливи фіксатор зупиняє касету, вона піднімається і потім зупиняється. Ознакою зупинки касети служить характерний звук. Перед проведенням досліду готують свинцеві пластини. Свинець марки С1 чи С2 прокочують через вальці спеціального пристрою до товщини 1 мм. З отриманого листа вирубують пластини за допомогою пристосування, що представляє собою металеву трубку з загостреним нижнім торцем і заданими розмірами. Свинцеві пластини маркують, протирають ватою, змоченою бензолом і полірують до блиску сукном чи замшею. Потім їх промивають у порцеляновій чашці бензолом, сушать протягом 10...15 хв на повітрі (чи на фільтрувальному папері) і зважують з похибкою не більш 0,0002 г. Пробу випробуваної оливи ретельно перемішують протягом 5...10 хв у ємкості, заповненій не більше ніж на $\frac{3}{4}$ об'єми. Потім беруть дві навішення оливи по 36,5 г з похибкою не більш 0,1 г і поміщають їх у чисті і сухі (попередньо промиті хромовою сумішшю) реакційні колби приладу. Підготовлені свинцеві пластини пінцетом надягають на скляні стержні, що вставляють у нижні кінці трубок тримачів, а тримачі в реакційні колби, після чого колби встановлюють у касету приладу. Зібраний прилад ДК-НАМИ встановлюють у витяжній шафі сурово горизонтально, термостат закривають кришкою, вставляють у неї термометри і включають нагрівальні елементи. При температурі 40...50°C включають мішалку і продовжують нагрівати термостатуючу рідину до 140 °С. Потім на час відключають контактний термометр, нагрівання продовжують до 145... 148 °С, спостерігаючи за температурою по контрольному термометрі. При досягненні цієї температури на вісь вала приладу надягають і занурюють в оливу касету з реакційними колбами, термостат закривають кришкою з термометрами, включають мішалку, приводять в обертання касети і засікають час початку

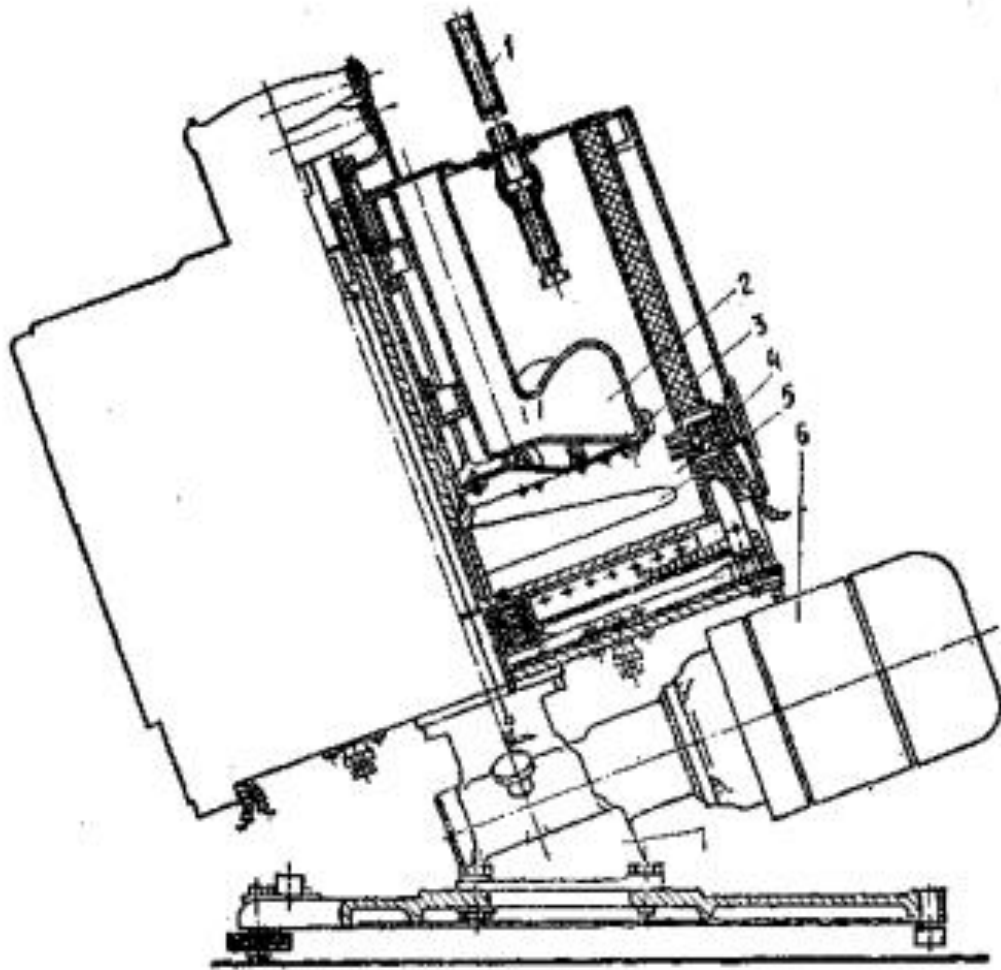


Рисунок 2.5 - Схема приладу для визначення корозійності оливи ДК-НАМИ:

1 – контактний термометр; 2 – реакційна колба; 3 – касета для реакційних колб; 4 – термостат; 5 – перемішувач; 6 – електродвигун; 7 – редуктор [6]



Рисунок 2.6 - Схема приладу для визначення корозійності оливи ДК-НАМИ:
1 – контактний термометр; 2 – реакційна колба; 3 – касета для реакційних колб; 4 – термостат; 5 – перемішувач; 6 – електродвигун; 7 – редуктор [6]

випробування. Після завершення випробування (через 10 г) прилад відключають від електричної мережі, виймають касету і охолоджують її на повітрі. З колб виймають свинцеві пластини і опускають у чашку з бензолом. Пластини обробляють так, щоб крапля бензолу після промивання не залишала на фільтрувальному папері масляної плями [6].

Потім пластини сушать на повітрі і зважують з похибкою не більш 0,0002 г. Корозійність X (г/м²) свинцевих пластин обчислюють по формулі:

$$X = \frac{m}{F}, \quad (2.1)$$

m – втрата маси свинцевої пластини за час випробувань, г; F – площа поверхні пластини, м².

Корозійність оливи підраховують як середнє арифметичне випробувань двох пластин. Якщо корозійність дорівнює 1 г/м² чи менша, то вважають, що корозія відсутня. Отримані результати порівнюють з вимогами ГОСТ на оливу [6].

2.4 Визначення електрохімічної складової корозійності моторної оливи

Досліди проводили за двоелектродною схемою (рис. 2.7) для чого брали два електроди **1** виготовлені з листової сталі 08кп розміром 20×15×0.1 мм, які прикладали пласкою стороною один до одного, розділяючи фторопластовими вставками **2**. Товщина цих вставок забезпечували сталу міжелектродну відстань 0.8 мм, 0.4 мм і 0.1 мм у дослідах спрямованих на визначення впливу міжелектродної відстані. Електродна пара скріплювалася в єдиний датчик з допомогою фторопластових джгутів **3**. Струм до електродів підводився по тонким струмопідводам **4**, які становили з електродами єдине ціле задля забезпечення надійності контакту, й підключалися до

потенціостату імпедансметру VersaSTAT 3 АМТЕК 5. Дослідний датчик зі сталі 08кп розміщували у стакані 6 з моторною оливою 7, корозивні властивості якої вивчали. Всю дослідну комірку розміщували у водяній бані 8, яку нагрівали електричною плиткою 10. Температура контролювалася термометром 9.

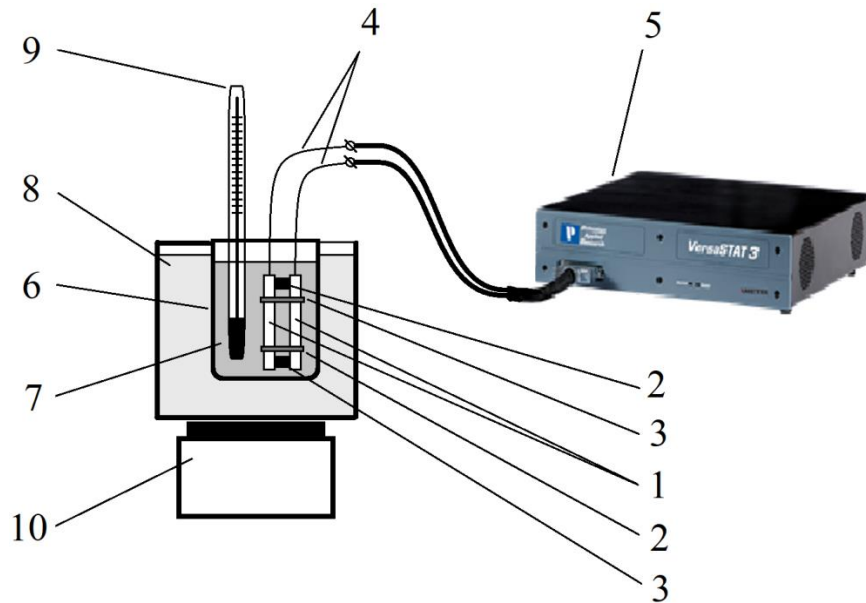


Рисунок 2.7 – Схема установки для дослідження електрохімічної складової корозії металів у моторній оливі:

- 1 – сталеві електроди; 2 – фторопластові розділювачі; 3 – фторопластові кріплення; 4 – струмопідводи; 5 – потенціостат; 6 – дослідний стакан;
7 – олива; 8 – водяна баня; 9 – термометр; 10 – електроплитка.

Досліди проводили застосовуючи поляризацію електродів синусоїдальною зміною потенціалу заданої амплітуди та частоти з метою вивчення електрохімічного імпедансу двоелектродної комірки у середовищі моторної оливи. Також використовували режим коротких гальваностатичних імпульсів з метою вивчення можливості визначення поляризаційного опору корозії сталі моторній оливі.

РОЗДІЛ 3

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1 Кінематична в'язкість моторної оливи

В результаті випробування свіжої оливи було отримано наступний результат кінематичної в'язкості при 100 °С:

Діаметр віскозиметра (d): 1,12 мм;

Стала віскозиметра (K): 0,09069;

Час стікання під час першого випробування (τ): 209 с;

Час стікання під час другого випробування (τ): 210 с;

Час стікання під час третього випробування (τ): 209 с;

Середній час стікання (τ): 209,3 с.

В'язкість: $\mu = K \cdot \tau = 0,09069 \cdot 209,3 = 18,98 \text{ мм}^2/\text{с}$

В результаті випробування відпрацьованої оливи було отримано наступний результат:

Діаметр віскозиметра (d): 1,12 мм;

Стала віскозиметра (K): 0,09069;

Час стікання під час першого випробування (τ): 160 с;

Час стікання під час другого випробування (τ): 160 с;

Час стікання під час третього випробування (τ): 161 с;

Середній час стікання (τ): 160,3 с.

В'язкість: $\mu = K \cdot \tau = 0,09069 \cdot 160,3 = 14,54 \text{ мм}^2/\text{с}$.

Видно, що в'язкість відпрацьованої моторної оливи менша ніж у свіжій оливі. Це свідчить про накопичення сторонніх продуктів у оливі під час її експлуатації, які власне і спричиняють зниження в'язкості.

3.2 Загальне лужне число моторної оливи

В результаті випробування свіжої оливи було отримано наступні результати:

Таблиця 3.1 – Результати потенціометричного титрування свіжої моторної оливи М-16ІХП-3

Об'єм кислоти, мл	Потенціал, mV
0	47,4
0,25	62,9
0,5	92,8
0,75	153
1	204,3
1,25	226
1,5	236,6
1,75	248,3
2	252,4
2,25	257
2,5	260,6
2,75	263
3	266,5

Результуюча крива титрування наведена на рис. 3.1.

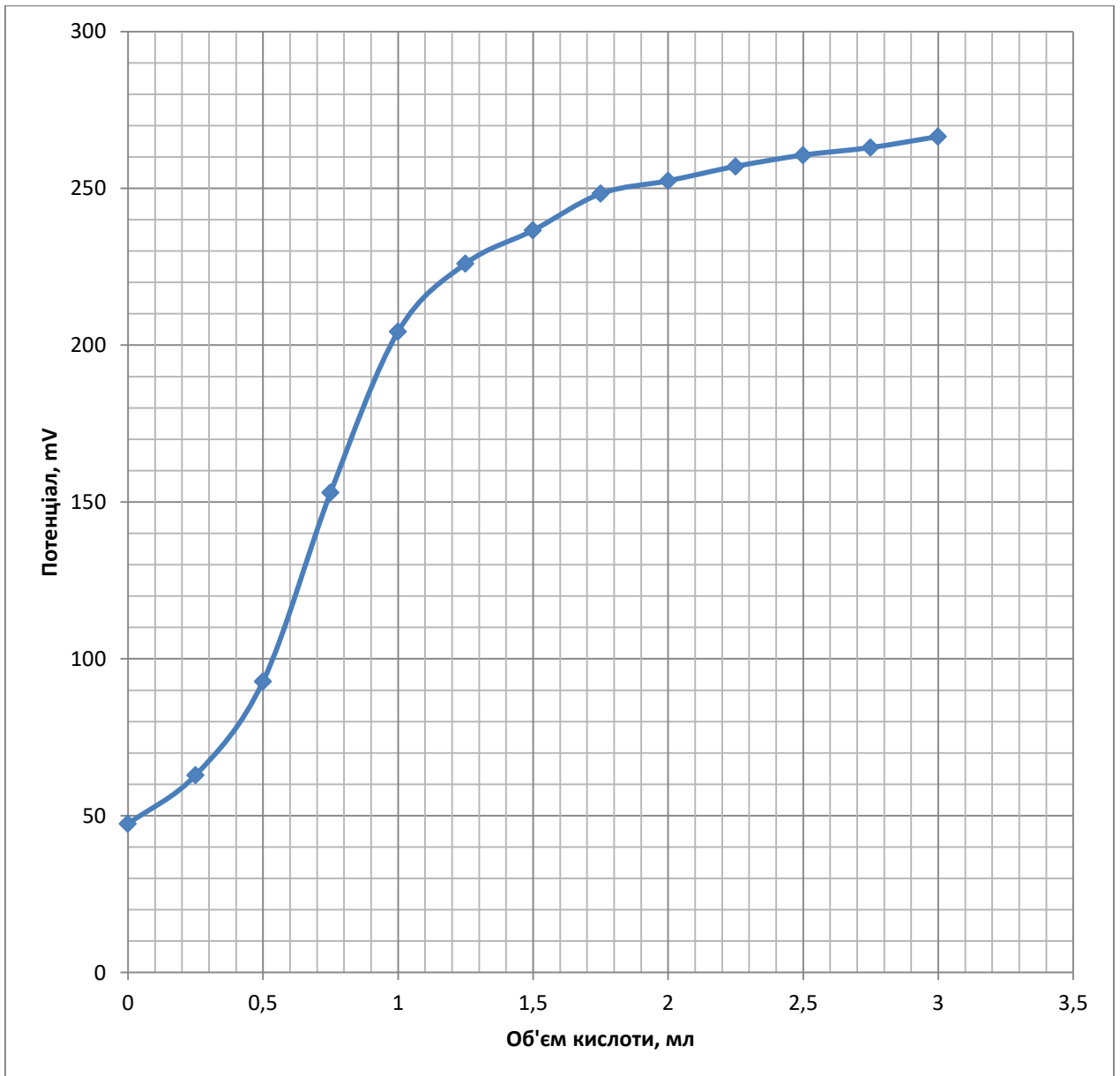


Рисунок 3.1 – Залежність потенціалу від об'єму витраченої кислоти на титрування свіжої оливи

В результаті випробування відпрацьованої оливи було отримано наступні результати:

Таблиця 3.2 – Результати потенціометричного титрування відпрацьованої моторної оливи М-16ІХП-3

Об'єм кислоти, мл	Потенціал, mV
0	57,9
0,25	79
0,5	115,7
0,75	186
1	226,2
1,25	240
1,5	250,3
1,75	255,9
2	260,5
2,25	264
2,5	267,2
2,75	269,7
3	271,3

Результуюча крива титрування наведена на рис. 3.2.

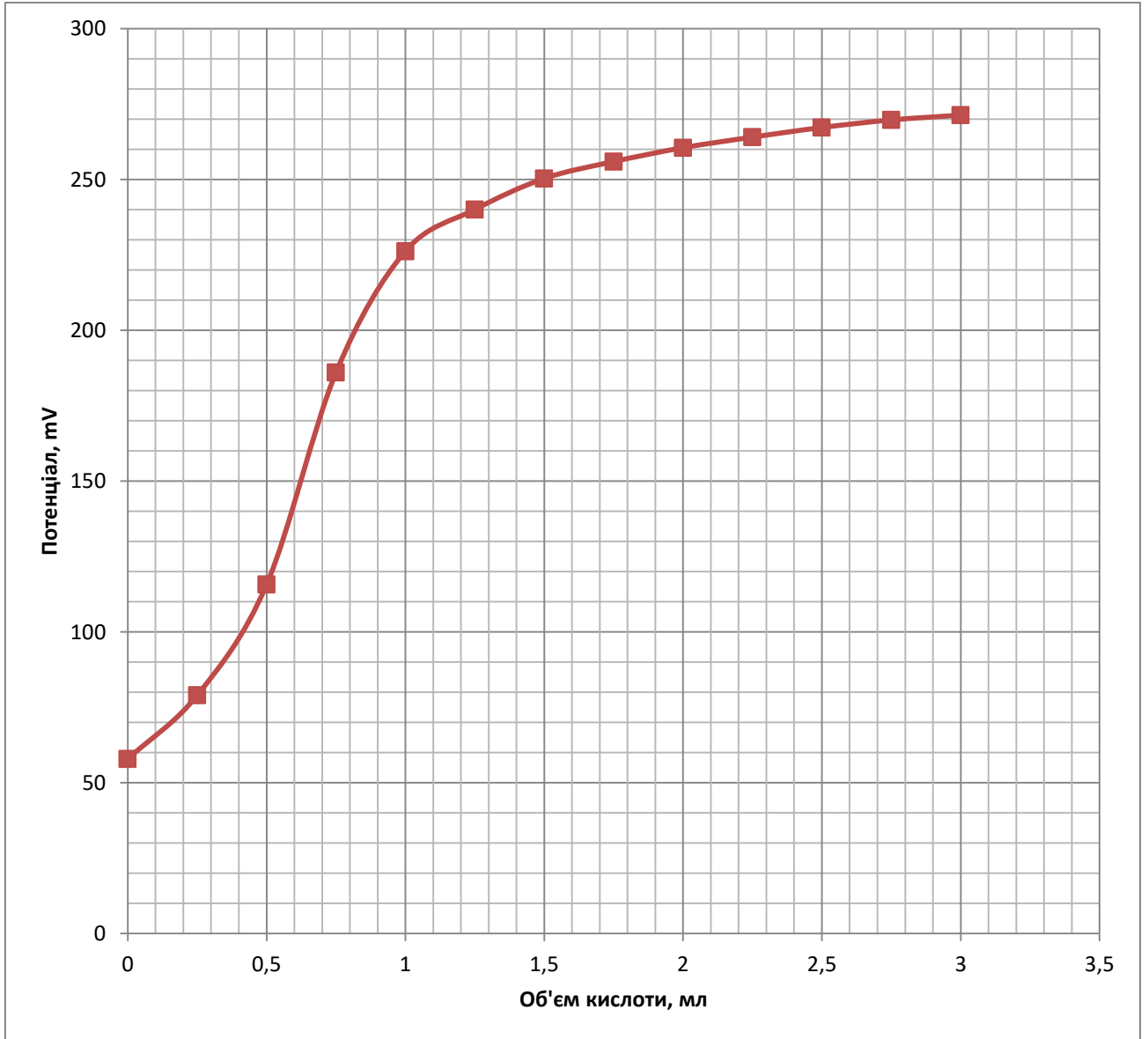


Рисунок 3.2 – Залежність потенціалу від об'єму витраченої кислоти на титрування відпрацьованої оливи

Лужне число визначається за наступною формулою:

$$L = \frac{V \cdot c \cdot 56,1}{m} \quad (3.1)$$

де L – лужне число; V – об'єм 0,1 моль/дм³ розчину хлоридної кислоти, витрачений на титрування зразка до значення ЕРС у кислому буферному розчині або до стрибка потенціалу в цій зоні, см³; c – концентрація розчину хлоридної кислоти, моль/дм³; 56,1 – еквівалентна маса гідроксиду калію; m – наважка випробовуваної оливи.

Лужне число свіжої оливи становить:

$$X = \frac{1,5 \cdot 0,01 \cdot 56,1}{0,96785} = 0,84 \frac{\text{мг КОН}}{\text{г оливи}} \quad (3.2)$$

Лужне число відпрацьованої оливи становить:

$$X = \frac{1 \cdot 0,01 \cdot 56,1}{1,0008} = 0,58 \frac{\text{мг КОН}}{\text{г оливи}} \quad (3.3)$$

Таким чином, лужне число свіжої та відпрацьованої оливи М-16ІХП-3 становить відповідно 0,84 і 0,58 $\frac{\text{мг КОН}}{\text{г оливи}}$, що свідчить про те, що свіжа олива олива відрізняється низькою коррозивністю порівняно з відпрацьованою оливою. Це показує те, що з часом у оливі накопичуються продукти окислення у вигляді органічних кислот, які і спричиняють корозію елементів двигуна.

3.3 Корозійність моторної оливи за гравіметриєю

В результаті випробування свіжої оливи було отримано наступний результат:

Площа свинцевої пластинки: $0,0078 \text{ м}^2$;

Маса свинцевої пластинки до випробування: $5,1846 \text{ г}$;

Маса свинцевої пластинки після випробування: $5,1839 \text{ г}$;

Корозійність свинцевих пластин: $X = \frac{5,1846 - 5,1839}{0,0078} = 0,09 \text{ г/м}^2$.

В результаті випробування свіжої оливи було отримано наступний результат:

Площа свинцевої пластинки: $0,011 \text{ м}^2$;

Маса свинцевої пластинки до випробування: $5,1964 \text{ г}$;

Маса свинцевої пластинки після випробування: $5,1923 \text{ г}$;

Корозійність свинцевих пластин: $X = \frac{5,1964 - 5,1923}{0,011} = 0,37 \text{ г/м}^2$

Відповідно до прийнятих серед електрохіміків стандартів одержані дані переведені в розмірність $[\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})]$ з урахуванням тривалості випробувань, яка становила в відповідних дослідах 10 год:

- масометричний показник корозії в свіжій оливі - $9 \text{ мг}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$;
- масометричний показник корозії у відпрацьованій оливі становить - $37 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$.

Перерахунок одержаних результатів у струмовий показник корозії за умови окиснення заліза до двовалентних іонів в електрохімічному процесі показує наступний результат:

- у свіжій оливі $0.009 \cdot 26.8 \cdot 2/56 = 0,0086 \text{ A/м}^2 = 8,6 \cdot 10^{-7} \text{ A/см}^2$;
- у відпрацьованій $0.037 \cdot 26.8 \cdot 2/56 = 0,035 \text{ A/м}^2 = 3,5 \cdot 10^{-6} \text{ A/см}^2$.

Як видно, відпрацьована олива за корозивністю в чотири рази переважає свіжу, що пояснюється накопиченням продуктів окиснення переважно у вигляді органічних кислот. При цьому, швидкість корозії в оливі навіть при підвищеній температурі на два-три порядки повільніше ніж корозія з кисневою деполяризацією при повному зануренні у водне середовище. Одержаний результат добре корелює з результатами потенціометричного титрування.

3.4 Електрохімічна складова корозивності моторної оливи

Важливість дослідження корозії сталей в моторних оливах є очевидною і не підлягає сумніву. Проблема вибору методики дослідження цього процесу з точки зору електрохімії обумовлена, по-перше, складністю теоретичного обґрунтування самого поняття електродного потенціалу у системі «електрод – неелектропровідне рідке середовище» і відповідно розуміння механізму корозійного процесу, а по-друге – надзвичайною повільністю такого процесу, особливо при низьких температурах та без механічного зносу. Проте ґрунтовне дослідження корозії сталей в моторних оливах при високих температурах спершу безумовно потребує проведення порівняльних досліджень і при низьких температурах.

Зважаючи на хімізм мінеральної оливи як розчинника (теоретична індиферентність з точки зору хоча б утворення донорно-акцепторних зв'язків

з іонами заліза), була запропонована робоча гіпотеза, що лігандом для іонів заліза може виступати вода, сліди якої безумовно є в оливі, а деполяризатором – атмосферних кисень. Тому, корозія повинна мати певну електрохімічну складову, для виявлення якої необхідно підібрати адекватну методику.

Проблема адекватної інтерпретації вимірювання потенціалу в таких умовах поки ще не вирішена, не в останню чергу внаслідок високого омичного опору обраного рідкого середовища. Проте, оскільки будь-яке електрохімічне дослідження потребує мінімум двох електродів, це навело на думку про можливість вимірювання комплексного опору, де щонайменше мнима складова опору плаского конденсатора із двох електродів, розділених масляним ізолятором, дозволить одержати відгук електричної природи.

Досліди проводили на парі електродів зі сталі 08кп розміром $20 \times 15 \times 0.1$ мм, розміщених на відстані 0.1 мм один від одного і занурених у моторну оливу на 20 мм нижче верхнього зрізу металу. Поляризація синусоїдальною зміною потенціалу з амплітудою 1 В задавалася імпульсним потенціостатом-імпедансметром VersaSTAT 3 АМЕТЕК.

Результати, наведені на рисунку, показали очікувано великій опір, проте з цікавими особливостями, які дають надію на виявлення електрохімічної складової корозійного процесу.

На рис. 3.3 всі залежності модуля комплексного опору від частоти поляризації мають непомітні випадкові відхилення за частот вище 100 кГц, що є очікуваним для плаского конденсатора.

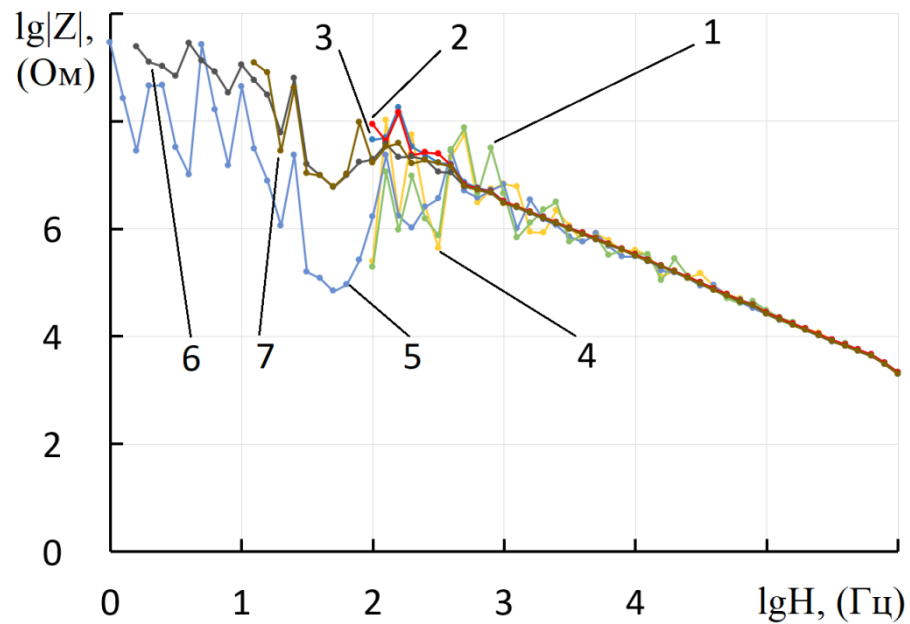


Рисунок 3.3 – Залежність комплексного опору від частоти синусоїдальної поляризації амплітудою 1 В системи двох електродів із сталі 08кп (міжелектродна відстань 0.1 мм) в моторній оливі за температури 20 °С:

1-3 – свіжа олива; 4-7 – відпрацьована олива.

1, 4 – через 2...5 хв після занурення електродів в оливу.

2,5 – через 5 хв після закінчення попереднього дослідження (1, 4).

3,6 – через 5 хв після закінчення попереднього дослідження (2,5).

7 – через 5 хв після закінчення попереднього дослідження (6).

Проте зниження частоти викликає появу стохастичних відхилень не на всіх кривих. Найпомітніші відхилення за частот нижче 100 кГц демонструють електроди через 2...5 хв після занурення оливу як свіжу (крива 1), так і у відпрацьовану (крива 4). За частот нижче 1 кГц відхилення з'являються на всіх кривих. Їх причина – зниження струмового відгуку дослідної системи нижче межі вимірювання внаслідок росту опору конденсатора зі зниженням частоти.

Нижче 100 Гц випадкові відхилення просто зашкалюють та не піддаються аналізу в свіжій оливі не залежно від часу витримки в ній електродів (криві 1-3), а у відпрацьовані оливі (так званий «перероб») через

2...5 хв після занурення (крива 4). Тому дані за частот нижче 100 Гц для кривих 1-4 не наведені, щоб не засмічувати поле діаграми.

Загалом, рисунок 3.3 показує, що з ростом тривалості перебування електродів в оливі знижується випадкова похибка вимірювань, що вірогідно пов'язано з конкурентною адсорбцією мастила по поверхні з поступовим витісненням сорбованих атмосферних газів й поступовим заповненням молекулами вуглеводнів всієї істинної поверхні електродів.

Відмінні результати демонструє відпрацьована олива, у якій випадкові відхилення нижчі на стільки (порівняно зі свіжою), що дозволяють спостерігати тенденцію до росту комплексного опору з частотою аж до 1 Гц (криві 5-7). Це можна пояснити наявністю органічних кислот і слідів води, накопичення яких є результатом експлуатації оливи.

Найцікавішим є просідання комплексного опору в діапазоні частот від 100 до 30 Гц. Зважаючи на хронологію одержання кривої від вищих частот до нижчих, це явище можна в першому наближенні пояснити як прискорення виходу іонів заліза при достатньому часі їх взаємодії зі слідами води й накопиченими органічними кислотами. За це припущення свідчать два факти: по-перше, послаблення цього ефекту при наступних повтореннях дослідів послідовно як показують криві від номеру 5 до номеру 7 (внаслідок необоротних втрат лігандів і деполіаризаторів за умови їх низької концентрації й транспортних обмежень); по-друге, діапазон частот цього ефекту відповідає тривалості процесу корозії близько 0.01 с, що за деякими раніше проведеними розрахунками й експериментами відповідає тривалості появи значимої концентрації іонів металу в приелектродному шарі розчину, який до того не містив іонів металу даного виду.

Загалом, можна стверджувати, що корозія сталей в моторних оливах містить електрохімічну складову, яка піддається достовірному й доказовому якісному, а можливо й кількісному визначенню.

Детальніший аналіз імпедансу електрохімічної комірки з рис. 2.5 проводили варіюючи режими вимірювань і форму представлення їх результатів.

Спершу встановили залежність експериментальних даних від тривалості витримки електродів у мастилі. Для цього послідовно проводили вимірювання імпедансу від початкового моменту занурення електродів у дослідну оливу, а потім повторно через певні інтервали часу. Для аналізу обрали саме залежність фази модулю комплексного опору від частоти коливань потенціалу з максимально можливою амплітудою в 1 В. Частотний аналіз традиційно мало використовується в електрохімічних дослідженнях, хоча саме частота одразу вказує на природу електричного відгуку системи з двох електродів і дозволяє оцінити адекватність такого відгуку. Максимальна амплітуда коливань обрана з тієї причини, що низька електропровідність оливи (це ж практично ідеальний діелектрик) спричиняє надто низький струмовий відгук двоелектродного датчика. Тому максимізації амплітуди коливань напруги має стати запорукою одержання більш-менш помітного струмового відгуку в максимально можливому за шириною діапазоні частот.

На рис. 3.4 показано залежність зміщення фази імпедансу (в даному випадку струму) від частоти коливань напруги. Очевидно, що стабільні значення близько -90° є однозначним маркером ємнісного ефекту. Тобто, в діапазоні частот від 1 кГц і вище два дослідні електроди в моторній оливі ведуть себе як плаский конденсатор, що є очікуваним і вповні адекватним результатом.

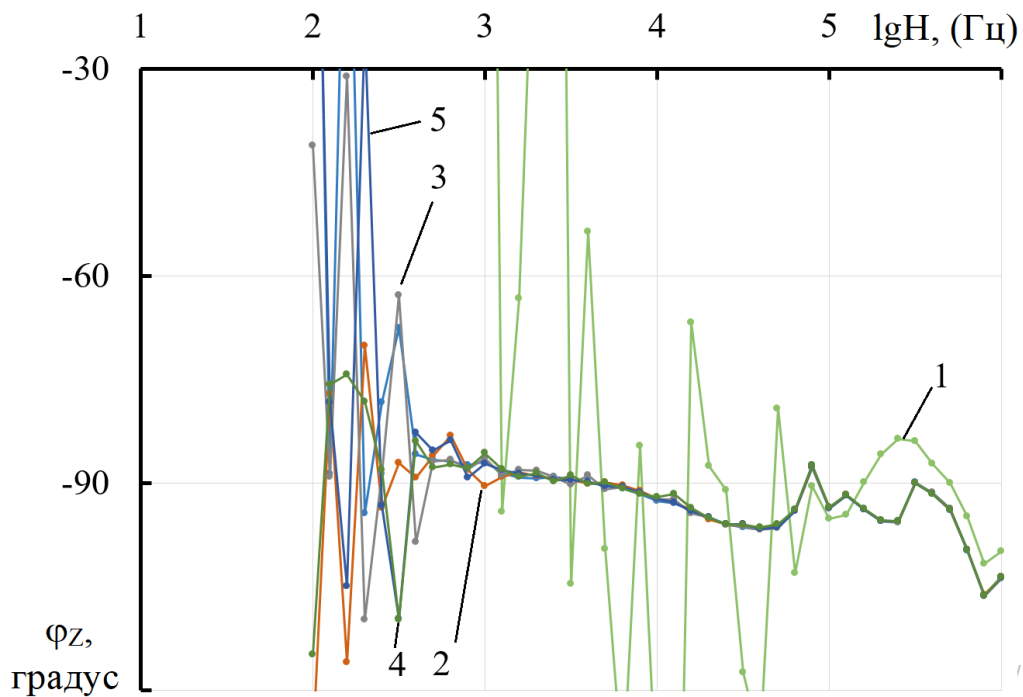


Рисунок 3.4 – Вплив тривалості витримки електродів у свіжій оливі на частотно-фазову характеристику імпедансу електродів із сталі 08кп: 1 – через 2...5 хв після занурення електродів в оливу; 2 – через 5 хв після закінчення попереднього дослідження (1); 3 – через 5 хв після закінчення попереднього дослідження (2); 4 – через 5 хв після закінчення попереднього дослідження (3); 5 – через 5 хв після закінчення попереднього дослідження (4).

Умови: міжелектродна відстань 0.1 мм, температура 20 °С.

При нижчих частотах росте внесок випадкової похибки вимірювань внаслідок зниження струму, який проходить через надміру великий активний опір мастила, внаслідок чого починаються хаотичні стрибки кута зсуву фази струму по відношенню до заданої напруги.

Найбільш цікавим результатом з рис. 3.4 є залежність ширини діапазону достовірних даних від тривалості витримки електродів у маслі. Так одразу після занурення (крива 1) цей діапазон лежить вище 100 кГц. А вже за хвилин 10...15 перебування у маслі розширюється до 1 кГц (крива 2). Подальша витримка від додаткових хвилин 10 і довше практично не змінює цей діапазон, який становить приблизно вище 300 Гц.

Таким чином, результати частотно-фазового аналізу вказують на потребу витримувати електроди в маслі перед кожним дослідом близько 30 хв для одержання адекватних результатів, що пов'язано вірогідніше за все з конкурентною адсорбцією між молекулами оливи й адсорбованими молекулами атмосферних газів на поверхні електродів.

Збільшення температури мало викликати пришвидшення адсорбційних, дифузійних та інших транспортних процесів, а також корозії на межі поділу електрод-мастило. Збільшувати температуру вирішили не вище 50 °С з огляду на пожежну безпеку за умов відсутності спеціалізованого стандартного обладнання для випробовування мастил. Але навіть підвищення температури на 30 градусів дало цікавий результат, наведений на рис. 3.5 для свіжої оливи.

З рис. 3.5 для свіжої оливи видно, що вже одразу після занурення діапазон адекватного відображення зміщення кута фази струму порівняно до напруги на -90° становить вище 1 к Гц, лише нижче якої починається зростання випадкових відхилень. При цьому подальша витримка електродів у оливі веде до помітного зростання кута зсуву фази в бік більшого внеску індуктивної складової імпедансу, яка має позитивне значення. При цьому вже після п'ятого дослідів, який відповідає більше півгодини витримки електродів у маслі, відмінності між кривими є не суттєвими, а результати не мають випадкових відхилень у всьому діапазоні досліджених частот. Це вказує на те, що підвищення температури веде до пришвидшення всіх процесів, прискорення встановлення стаціонарного стану, а також збільшує електропровідність середовища, що власне й підвищує відтворюваність результатів.

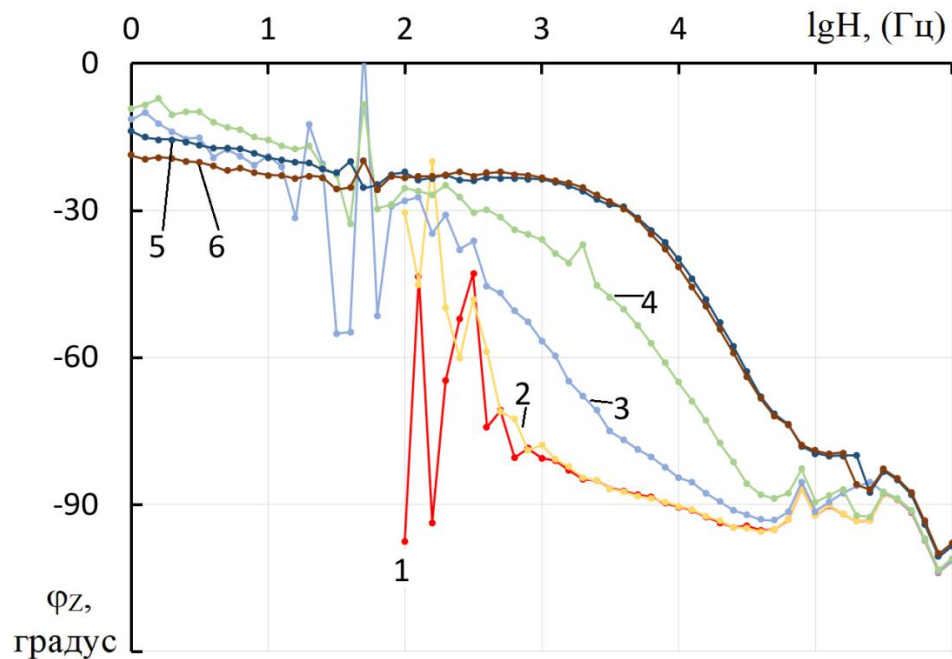


Рисунок 3.5 – Зміщення фази імпедансу електродів зі сталі 08кп у свіжій моторній оливі при 50 °С під впливом індуктивної складової: 1 – через 2...5 хв після занування електродів в оливу; 2 – через 5 хв після закінчення попереднього дослідження (1); 3 – через 5 хв після закінчення попереднього дослідження (2); 4 – через 5 хв після закінчення попереднього дослідження (3); 5 – через 5 хв після закінчення попереднього дослідження (4); 6 – через 5 хв після закінчення попереднього дослідження (5).

Умови: міжелектродна відстань 0.1 мм.

Найбільш цікавим є тенденція до суттєвого зростання кута зсуву фази струму порівняно до напруги в бік більшого внеску індуктивності, тобто ближче до позитивних значень. Зважаючи, що дослідження практично проводяться на плоскому конденсаторі з масляним ізолятором між обкладинками, такий ефект можна пояснити лише відомим явищем впливу індуктивної складової руху іонів в порах, начебто ця складова протидіє руху іонів у порі як руху заряду в котушці індуктивності. Такий додатковий опір міграції іонів індуктивної природи хоч і відомий, але не має поки що вичерпного пояснення. Проте в нашому випадку цей ефект однозначно

показує присутність іонів на межі поділу електрод-олива, що є запорукою можливості електрохімічної корозії.

Таким чином, виявлений достовірний вплив індуктивної складової на зміщення фази імпедансу однозначно вказує на присутність іонів у порах електрода змоченого досліджуваною оливою.

Порівняння поведінки фазово-частотної характеристики імпедансу сталевих електродів у свіжій та відпрацьованій оливі при 50 °С проведено на рис. 3.6. Усталену фазово-частотну характеристику у свіжій оливі демонструє крива 1. Криві 2-4 показують поведінку у відпрацьованій оливі. При чому всі криві у відпрацьованій оливі показані для часу витримки за умов досліду від 15 хв і більше, щоб не засмічувати рисунок випадковими похибками вимірювань при початковому зануренні електродів в оливу. Як видно з рис. 3.6, у відпрацьованій оливі навіть через 30 хв не досягається така стабілізація результатів, як у свіжій оливі. Це тому, за частот нижче 10 Гц є тенденція досягнення нульового зміщення фази струму по відношенню до напруги, що можна вказує на врівноваження впливів ємнісної та індуктивної складових імпедансу. Тобто, у відпрацьованій оливі індуктивна складова за найнижчих досліджених частот переважає таку для оливи свіжої. Зважаючи на те, що за частот нижче 10 Гц іони переміщуються на відстань, що переважає товщину ПЕШ, і виходять у дифузійний шар, можна стверджувати, що у відпрацьованій оливі присутя суттєво більша концентрація іонів, ніж у свіжій, що є цілком зрозумілим і підтверджує адекватність як результатів, так і їх інтерпретації. Більші ніж у свіжій оливі випадкові відхилення в діапазоні частот нижче 100 Гц можна пояснити швидшими корозійними процесами, які за більшої концентрації іонів та потенційних окисників характеризуються більшим часом

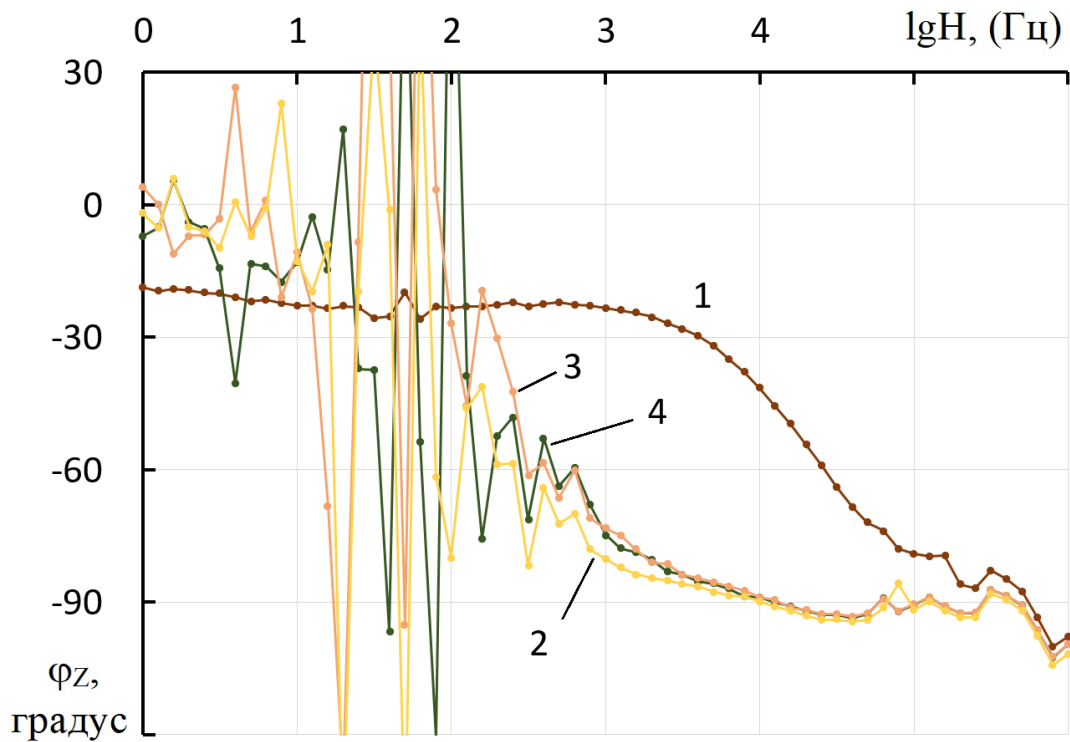


Рисунок 3.6 – Зміщення фази імпедансу електродів зі сталі 08кп у свіжій (1) і відпрацьованій (2-4) моторній оливі при 50 °С:

1, 4 – через 35 хв перебування в оливі; 2, 3 – відповідно через 15 і 25 хв перебування в оливі. Умови: міжелектродна відстань 0.1 мм.

перехідних процесів. Це пояснення потребує додаткового підтвердження у наступних дослідженнях.

Таким чином, аналіз частотно-фазових характеристик імпедансу сталевих електродів в моторній оливі при збільшенні температури показує наявність в ній значної з електрохімічної точки зору концентрації іонів, яка зростає при відпрацюванні оливи в двигунах і сприяє зростанню перехідних процесів вірогідно корозійної природи саме в окисленій відпрацьованій оливі, яка має бути насиченою органічними кислотами.

Вплив міжелектродної відстані показано на рис. 3.7 на прикладі свіжої оливи при 20 °С. Як видно з рис. 3.7, залежність модулю комплексного опору двоелектродної комірки вказує на те, що з ростом товщини міжелектродної відстані очікувано росте опір перенесенню струму між сталевими

пластинами в маслі. При цьому спостерігається повторення найбільш характерних відхилень на кривих від монотонної залежності, як і на попередніх рисунках. Це наводить на думку, що частина таких відхилень носить системний характер. Порівнюючи цей результат з рис. 3.3 можна підтвердити раніше зроблений висновок, що зниження опору при частотах близько 100 Гц має саме корозійну природу. А зважаючи на електричну природу методу вимірювання застосованого для дослідження хімічних процесів, а також враховуючи виявлену роль іонів в дослідженій оливі, можна ще раз підтвердити визначну роль електрохімічної природи корозії сталі в моторних оливах.

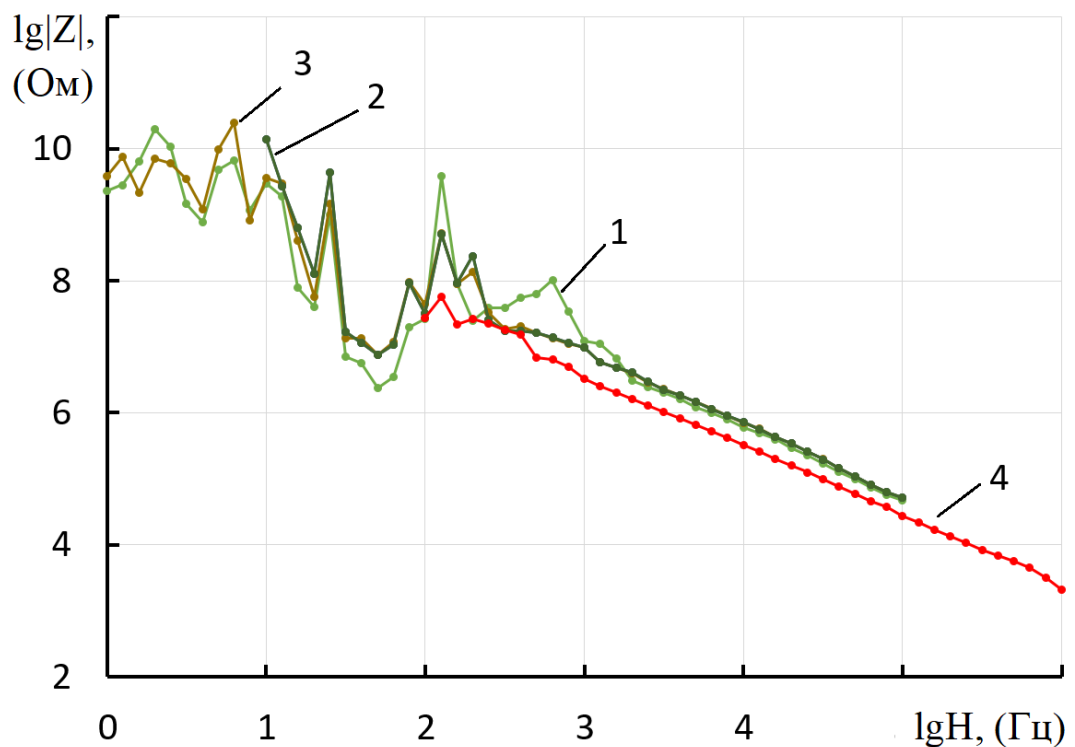


Рисунок 3.7 – Вплив міжелектродної відстані на залежність імпедансу сталевих електродів від частоти у свіжій моторній оливі за температури 20 °С
Міжелектродна відстань, мм: 1 – 0.8; 2,3 – 0.4; 4 – 0.1.

Вплив температури і стану моторної оливи на імпеданс електродів ілюструє рис. 3.8. Як видно, за умови перебування в оливі довше 30 хв за температури 20 °С (криві 1,2) комплексний опір є вищим, ніж за температури 50 °С (криві 5,8). При цьому, діаграма обрізана за низьких частот, які відповідають нижчим значенням комплексного опору і вищим значенням активного, оскільки хаотичні відхилення точок даних засмічували рисунок й різко збільшували його масштаби, що не дозволяло розрізняти змістовні дані.

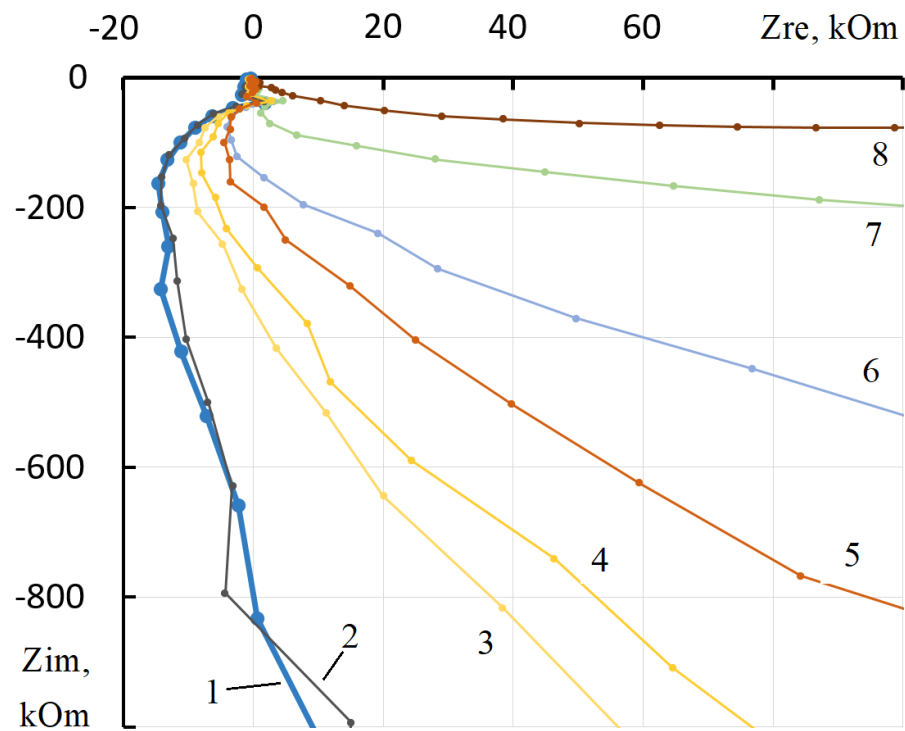


Рисунок 3.8 – Вплив стану оливи та її температури на імпеданс сталевих електродів (діаграма Найквіста):

Стан оливи: 1, 3, 6-8 – свіжа; 2, 4, 5 – відпрацьована.

Температура, °С: 1,2 – 20; 3-8 – 50.

Перебування в оливі, хв: 1, 2, 5, 8 – 30; 3,4 – 5; 6 – 10; 7 – 20.

Міжелектродна відстань 0.1 мм.

При високій температурі опір помітно знижується з часом перебування в оливі від кривих 3,4 для тривалості перебування 10 хв, до кривих 5,8 для тривалості більше 30 хв. При цьому виявлено неочікуване зниження опору в свіжій оливі суттєво нижче (крива 8) порівняно з відпрацьованою оливою (крива 5) за умови тривалого більше 30 хв перебування в оливі. Причина цього явища не піддається достовірному поясненню за одержаними даними, але можна зробити припущення, що її варто шукати в складі оливі, а саме – в можливості складових свіжої оливи збільшувати свою дисоціацію на іони з температурою, а також виступати деполаризатором корозії або витрачатися внаслідок окиснення киснем повітря при відпрацюванні в двигунах внутрішнього згорання.

На рис. 3.8 також видно неочікуваний результат, який поки що можна пояснити лише гіпотетично – за нижчої температури та в перехідних процесах при високій температурі на діаграмі Найквіста спостерігається від'ємний активний опір корозійному процесу (відповідає негативним значенням на осі абсцис). Можна спробувати пояснити це явище наступним чином: за дуже низьких концентрацій деполаризаторів корозії сталі (порівняно з водним середовищем або звичаною атмосферною корозією) у вязкому середовищі з дуже високим омичним опором (моторна олива) в приелектродному шарі спостерігається явище надшвидкої взаємодії лігандів та окисників з атомами заліза без їх переміщення у просторі. Практична миттєвість цього процесу й висока спорідненість реагентів один до одного зумовлюють ефект негативного поляризаційного опору, який вказує на високу оборотність та швидкість названих процесів. Але при зниженні частоти поляризації нижче 4 кГц за 20 °С процеси набувають необоротного характеру й набувають додатнього активного поляризаційного опору. При цьому свіже масло при нагріванні практично не демонструє наявності негативного опору й відрізняється найнижчим комплексним опром, що можна пояснити наявністю значної кількості невитраченого компонента, здатного до дисоціації й корозивної активності. Відпрацьоване масло

демонструє вищий сталий комплексний опір та при 50°C має негативний активний опір за частот вище 13 кГц. Така поведінка при вищій температурі пояснюється збільшенням швидкості корозійних процесів, внаслідок чого необортні явища настають при вищій частоті 13 кГц, ніж при нижчій температурі – нижче 4 кГц.

Порівнюючи всі амплітудно-частотні і фазово-частотні характеристики можна звернути увагу на характерні й повторювані відхилення від монотонної залежності, які спостерігаються в діапазоні 10...100 Гц. Зважаючи на одержання цих характеристик від високих частот до низьких, враховуючи значні транспортні обмеження відносно доставки деполіаризаторів і лігандів, можна дійти висновку, що ці відхилення не випадкові, а пов'язані з наротстанням необоротного споживання названих речовин при зниженні частоти нижче 100...1000 Гц, внаслідок чого при досягненні частоти 10 Гц відбувається критичне збіднення приелектродного шару за названими речовинами й стабілізація монотонного ходу відповідної кривої у діапазоні частот 1...10 Гц.

* * *

Таким чином, було достовірно показано наявність електрохімічної складової корозії сталі в моторній оливі як при низьких, так і при підвищених температурах з допомогою амплітудно-фазово-частотних характеристик імпедансу системи двох сталевих електродів і рідкого вуглеводневого середовища.

Достовірність результатів підтверджується виявленою стабільною ємністю складовою фазово-частотної діаграми, яка відтворює характерне для плаского конденсатора відставання напруги від струму на 90° в діапазоні частот вище 1 кГц.

Виявлено рух іонів в прилеглих до електрода шарах моторної оливи за характерним для їх індуктивного гальмування зміщенням фази в бік меншого

відставання змінної напруги від змінного струму – показано збільшення кута відставання фази від характерних для чистого конденсатора -90° до величини $-15\dots-30^\circ$, яка є позитивнішою внаслідок впливу індуктивності. Стабільність ефекту при частотах нижче 30 кГц за температури 50°C є показником достовірності результатів. За нижчої температури явище нестабільне або не спостерігається внаслідок вищої в'язкості середовища й вірогідно слабшої дисоціації іоногенних компонентів оливи. Результати підтверджуються збігом фаз напруги і струму (нульове зміщення) у відпрацьованій оливі, що пояснюється більшою концентрацією іоногенних складових у вигляді органічних кислот й відповідним більшим внеском іонно-міграційної індуктивності, який цілком нівелює ефект плаского конденсатора.

Порівняння амплітудно-частотних і фазово-частотних характеристик імпедансу системи сталь-олива показало стабільно відтворювані зниження комплексного опору в діапазоні частот $10\dots100$ Гц, що можна достовірно пояснити необоротними корозійними процесами, які збіднюють приелектродний шар мастила за деполяризаторами і лігандами при знятті відповідної характеристики від високих частот до низьких, внаслідок чого хід залежності за частот нижче 10 Гц стабілізується на вищих значеннях опору або зміщення фази.

Показано, що сповільнена конкурентна адсорбція між молекулами оливи і атмосферного повітря змушує витримувати сталеві електроди у відповідній оливі перед початком експерименту не менше 30 хв.

Встановлений вплив збільшення температури як прискорювача всіх процесів, у т.ч. досягнення стаціонарного стану адсорбції і корозії, збільшення електропровідності оливи та підвищення відтворюваності результатів може слугувати маркером адекватності амплітудно-частотно-фазових вимірювань для дослідження корозії металів в оливах і показником достовірності одержаних результатів. Також стабільна демонстрація

зниження комплексного пору зі скороченням міжелектродної відстані є показником достовірності вимірювань.

За даними зміщення фази частотно-фазових характеристик відпрацьована моторна олива М-16ІХП-3 містить сумарно більше іоногенів, проте свіжа олива містить більше іоногенів, що дисоціюють при підвищенні температури й забезпечують вищу електропровідність при нагріванні.

За даними гравіметрії корозія у свіжій оливі становить $9 \text{ мг}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$, а у відпрацьованій $37 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$, що при перерахунку у струмовий показник є на два-три порядки повільніше ніж корозія з кисневою деполяризацією при повному зануренні у водне середовище. При цьому, відпрацьована олива за корозивністю в чотири рази переважає свіжу, що пояснюється накопиченням продуктів окиснення переважно у вигляді органічних кислот.

Встановлено, що на діаграмах Найквіста за кімнатної температури при частотах вище 4 кГц , а у перехідному процесі за температури 50°C при частотах вище 13 кГц спостерігається від'ємний активний опір корозійному процесу (відповідає негативним значенням на осі абсцис), що можна пояснити надшвидким реагуванням лігандів і окисників сорбованих на поверхні сталі без їх переміщення у просторі, яке ефективніше перебігає при вищій температурі й тому при 50°C спостерігається при вищих частотах.

Загалом можна стверджувати, що амплітудно-частотно-фазові характеристики одержані при поляризації двоелектродної комірки в оливі синусоїдальною зміною напруги дозволили однозначно встановити суттєвий внесок електрохімічного механізму в корозійний процес, що відбувається в двигунах внутрішнього згорання у місцях контакту з моторною оливою.

РОЗДІЛ 4

РОЗРОБКА СТАРТАП-ПРОЕКТУ

4.1 Загальна характеристика продукту, що пропонується

Фазово-частотний аналіз імпедансу є ефективним методом для визначення ступеня корозії в металевих системах. Цей метод базується на вивченні особливостей електрохімічного імпедансу систем, які піддаються корозії.

Основні етапи використання фазово-частотного аналізу імпедансу для визначення корозії:

Вимірювання імпедансу:

Металевий зразок використовується як електрод у відповідному середовищі. Застосовується змінна напруга або струм у широкому діапазоні частот.

Аналіз амплітуди і фазового кута імпедансу:

Зареєстровані дані представляються у вигляді залежності амплітуди і фазового кута від частоти. Корозійний процес може впливати на різні складові імпедансу, такі як опір розчину, опір пасивного шару, реакційні елементи.

Визначення параметрів корозії:

Опір розчину:

Коли метал занурений у розчин, імпеданс зазвичай має дійсну частину, що відображає опір розчину. Зміни в цьому опорі можуть бути пов'язані з рівнем корозії. Зміни у фазовому куті можуть вказувати на зміни в електрохімічних властивостях, таких як товщина пасивного оксидного шару на поверхні металу.

Вивчення корозійних процесів:

Аналіз графіків дозволяє отримати інформацію про тип корозійного процесу, швидкість корозії, наявність пасивних оксидних шарів та інші параметри.

Фазово-частотний аналіз імпедансу для визначення корозії дозволяє не тільки визначити наявність корозійних процесів, але і надає інформацію про їхні властивості та розвиток в часі. Цей метод важливий для моніторингу стану металевих конструкцій і застосовується в інженерії матеріалів та корозійному контролі.

Мета даного розділу полягає у виконанні маркетингового аналізу для визначення можливостей впровадження продукту на ринок. Маркетингове дослідження дає змогу оцінити ринкові перспективи проекту, провести фінансовий аналіз проекту, аналіз зовнішнього та внутрішнього середовища, ідентифікувати можливі ризики, визначити фактори успіху та проаналізувати сильні і слабкі сторони проекту.

Таблиця 4.1 – Резюме стартап-проекту

Показник	Характеристика
1. Сутність ідеї	Визначення електрохімічної складової корозії сталі в моторній оливі методом фазово-частотного аналізу імпедансу
2. Наявність аналогів або прототипів ідеї	Хроновольтамперометрія у вигляді потенціодинамічних або потенціостатичних поляризаційних кривих
3. Основна потреба, яку задовольнить реалізований стартап	Потреба у контролі якості моторних олив
4. Ступінь розробленості технології реалізації	Лабораторні дослідження
5. Класифікація продукту стартапу за міжнародною класифікацією товарів	Клас 42 «Наукові і технологічні послуги та досліджування і розробки, що їх стосуються; послуги з промислового аналізування, промислового досліджування та промислового дизайну; контролювання якості та послуги з аутентифікації; проектування та розробляння комп'ютерного апаратного і програмного забезпечення»

Продовження таблиці 4.1

Показник	Характеристика
6. КВЕД, до якого може належати дане виробництво	Секція М «Професійна, наукова та технічна діяльність» Розділ 72 «Наукові дослідження та розробки» Група 72.1 «Дослідження й експериментальні розробки у сфері природничих і технічних наук» Клас 72.19 «Дослідження й експериментальні розробки у сфері інших природничих і технічних наук»
7. Очікувана потужність стартапу	Мале підприємство
8. За рівнем спеціалізації	Вузькопрофільне
9. За ресурсами, що споживатимуться	Капіталомістке
10. За чисельністю персоналу	Мале
11. Органи управління при реалізації стартапу	Національні та міжнародні
12. Бажане географічне розташування	місто Київ
13. Місце ідеї у ланцюжку цінностей інноваційного процесу	Ідея
14. Гранична корисність ідеї стартапу	Споживач отримує новий метод контролю якості моторних олів
15. Конкуренти вітчизняні	Наразі в Україні відсутні лабораторії, що займаються таким видом досліджень

Продовження таблиці 4.1

Показник	Характеристика
16. Конкуренти іноземні	«The corrosion and protection centre at U.M.I.S.T.» Велика Британія, «Korea Institute of Materials Science» Південна Корея
17. Ключові фактори успіху стартапу	Ціна
18. Споживачі	Компанії-виробники автомобілів Виробники моторних оливо Випробувальні лабораторії
19. Джерела фінансування	Національні, іноземні
20. Наявність посередників при реалізації	Посередники відсутні
21. Методи просування результатів розробки на ринок	Реклама Особистий продаж (наукові конференції)

4.2 Розкриття сутності власної розробки

Розкриття сутності власної розробки відбулося за допомогою запитань "4 що".

Таблиця 4.2 – Сутність розробки

Питання	Відповіді
Що є?	Методика визначення електрохімічної складової корозії сталі в моторній оливі методом фазово-частотного аналізу імпедансу
Що якщо?	Використовувати даний метод для визначення наявності корозійних процесів в моторній оливі
Що вау?	Метод дозволяє визначати не тільки наявність корозійних процесів у моторній оливі, а й дає можливість визначення швидкості корозії, наявності пасивних оксидних шарів
Що робити?	Розробити детальну методику проведення дослідження, використовувати даний метод для контролю якості моторних олів

4.3 Аналіз зовнішнього та зовнішньо-оперативного середовищ розробки

Вплив зовнішнього середовища на підприємство відбувається не безпосередньо, але воно формує потенційні загрози і можливості для цього підприємства. Аналіз цих факторів є необхідним для успішної реалізації стартап-проекту.

Таблиця 4.3 – Аналіз загроз та можливостей зовнішнього середовища

	Загрози	Можливості
Економіка		
Здорожчання матеріалів та обладнання	Підвищення витрат задля знаходження постачальника з лояльними цінами	Зменшення собівартості дослідження шляхом використання вітчизняних матеріалів та обладнання
Підвищення конкуренції на ринку	Зменшення попиту на продукт	Стимулювання до вдосконалення методу дослідження
Політика		
Проблеми співпраці з деякими іноземними споживачами через політичні протиріччя	Зменшення попиту на продукт	Співпраця з іншими споживачами, вихід на нові ринки
Демографія		
Проблеми освіти	Зниження кількості висококваліфікованих спеціалістів через неможливість забезпечення належного рівня освіти	Підвищення тенденції навчання за кордоном, що дасть змогу залучити до роботи висококваліфікованих спеціалістів
Науково-технічний прогрес		
Впровадження досконаліших методів дослідження	Поява залежності від іновацій	Постійне впровадження іноваційних методів дослідження

Зовнішнє оперативне середовище формує переваги і недоліки підприємства, яке є суб'єктом реалізації стартап-проекту порівняно з конкурентами, визначає підходи до вибору постачальників, тощо [7].

Таблиця 4.4 – Аналіз переваг та недоліків зовнішньо-оперативного середовища

Фактор	Недоліки	Переваги
Конкуренти	Підвищення витрат на розробку нових методів досліджень	Конкуренція сприяє підвищенню якості кінцевого продукту
Постачальники	Нестабільність цін на обладнання та матеріали	Співпраця з надійними постачальниками мінімізує зупинку роботи
Споживачі	Мінливість вимог споживачів	Розуміння вимог споживачів може допомогти збільшити конкурентноспроможність на ринку
Посередники	Збільшення витрат на укладання договорів на послуги	Можливість отримання експертної консультації у напрямку дослідження

4.4 Визначення ключових факторів успіху та SWOT-аналіз

Таблиця 4.5 - Метод Шонфільда

Характеристика	Коефіцієнт вагомості	Оцінка характеристик		
		Розробка	The corrosion and protection centre at U.M.I.S.T.	Korea Institute of Materials Science
Ціна	0,2	5	4	4
Іноваційність	0,3	5	5	5
Точність методу	0,3	3	5	4
Простота методу	0,2	5	3	2

Таблиця 4.6 – Бальна оцінка характеристик

№	Характеристика	Бальна оцінка характеристик		
		Розробка	The corrosion and protection centre at U.M.I.S.T.	Korea Institute of Materials Science
1	Ціна	$5 \cdot 0,2 = 1$	$4 \cdot 0,2 = 0,8$	$4 \cdot 0,2 = 0,8$
2	Іноваційність	$5 \cdot 0,3 = 1,5$	$5 \cdot 0,3 = 1,5$	$5 \cdot 0,3 = 1,5$
3	Точність методу	$3 \cdot 0,3 = 0,9$	$5 \cdot 0,3 = 1,5$	$4 \cdot 0,3 = 1,2$
4	Простота методу	$5 \cdot 0,2 = 1$	$3 \cdot 0,2 = 0,6$	$2 \cdot 0,2 = 0,4$

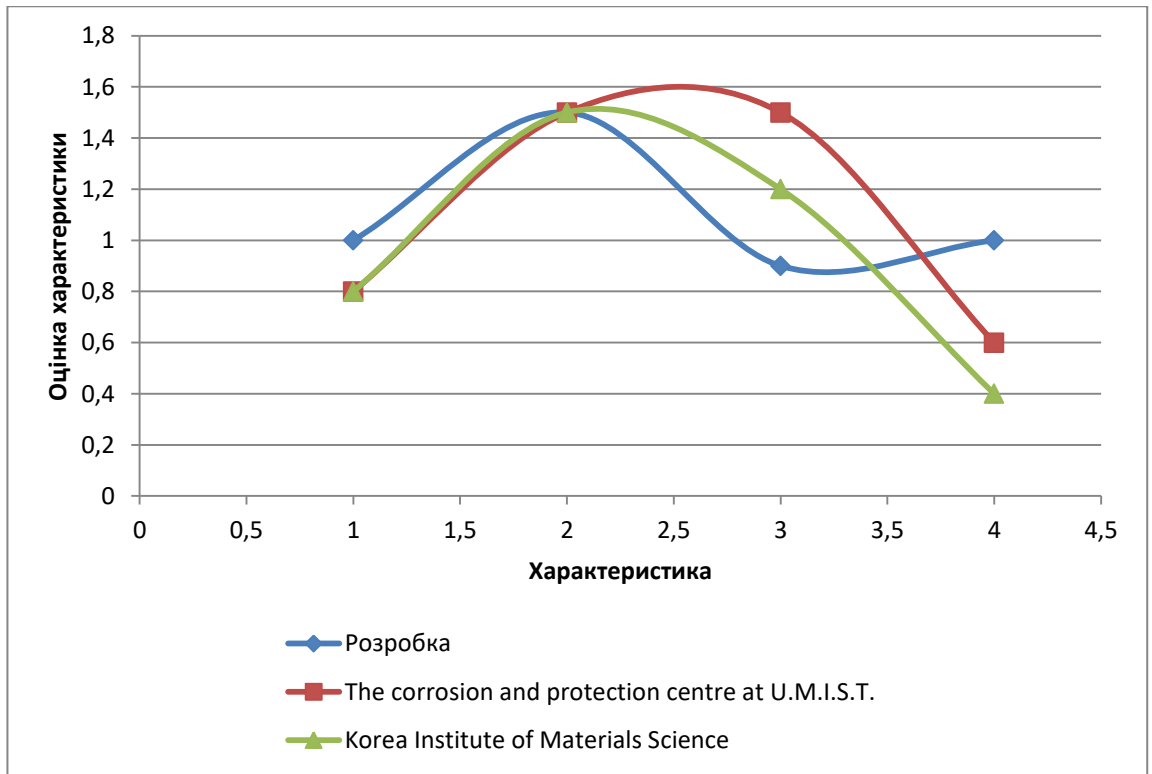


Рисунок 4.1 – Порівняння ключових факторів успіху конкурентів та власної розробки

Проаналізувавши графік порівняння ключових факторів успіху конкурентів та власної розробки можна сказати, що власна розробка перевагу у ціні та у простоті методу, але поступається у точності методу, тому що знаходиться на стадії дослідження.

Таблиця 4.7 – SWOT-аналіз стартап проекту

<p>Сильні сторони: технологічна інноваційність, використання фазово-частотного аналізу імпедансу є технологічно інноваційним підходом, що може дати перевагу над конкурентами; низька ціна дослідження; простота методу; відсутність прямих аналогів в Україні.</p>	<p>Слабкі сторони: залежність від розвитку інших галузей , зокрема виробників автомобілів; великі початкові інвестиції; потреба в постійному вдосконаленні розробки.</p>
<p>Можливості: можливість укладення партнерських угод із великими гравцями в автомобільній та нафтовій промисловості.</p>	<p>Загрози: посилення конкуренції з боку організацій, які також працюють над новаторськими методами дослідження.</p>

ВИСНОВКИ

1. Показано наявність електрохімічної складової корозії сталі в моторній оливі М-16ІХП-3 як при низьких, так і при підвищених температурах з допомогою амплітудно-фазово-частотних характеристик імпедансу системи двох сталевих електродів у рідкому вуглеводневому середовищі.
2. Виявлено рух іонів в прилеглих до електрода шарах моторної оливи за характерним для них індуктивним гальмуванням, яке викликає зміщення фази імпедансу в бік меншого відставання змінної напруги від змінного струму – відбувається збільшення кута відставання фази від -90° , характерних для чистого конденсатора, до величини $-15\dots-30^\circ$, яка є позитивнішою внаслідок впливу індуктивності. Ефект стабільний при частотах нижче 30 кГц за температури 50°C . За нижчої температури явище нестабільне або не спостерігається внаслідок вищої в'язкості середовища й вірогідно слабшої дисоціації іоногенних компонентів оливи. У відпрацьованій оливі ефект посилюється аж до повного збігу фаз напруги і струму (нульове зміщення), що пояснюється більшою концентрацією іоногенних складових у вигляді органічних кислот й відповідним більшим внеском іонно-міграційної індуктивності, який цілком нівелює ефект плаского конденсатора.
3. Виявлена електрохімічна корозія сталі 08кп в моторній оливі М-16ІХП-3 за зниженням комплексного опору у діапазоні частот 10...100 Гц, що можна пояснити необоротними корозійними процесами, які збіднюють приелектродний шар мастила за деполяризаторами і лігандами при знятті амплітудно-фазово-частотної характеристики від високих частот до низьких.
4. Виявлена сповільнена конкурентна адсорбція молекул оливи і атмосферного повітря, що змушує витримувати сталеві електроди у відповідній оливі перед початком експерименту не менше 30 хв.

5. Встановлено, що відпрацьована моторна олива М-16ІХП-3 містить сумарно більше іоногенів, проте свіжа олива містить більше іоногенів, що дисоціюють при підвищенні температури й забезпечують вищу електропровідність при нагріванні.
6. За даними гравіметрії корозія у свіжій оливі становить $9 \text{ мг}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$, а у відпрацьованій $37 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$, що при перерахунку у струмовий показник є на два-три порядки повільніше ніж корозія з кисневою деполяризацією при повному зануренні у водне середовище. При цьому, відпрацьована олива за корозивністю в чотири рази переважає свіжу, що пояснюється накопиченням продуктів окиснення переважно у вигляді органічних кислот корелює з відповідними лужними числами випробуваних олив.
7. Встановлено, що на діаграмах Найквіста за кімнатної температури при частотах вище 4 кГц , а у перехідному процесі за температури 50°C при частотах вище 13 кГц спостерігається від'ємний активний опір корозійному процесу (відповідає негативним значенням на осі абсцис), що можна пояснити надшвидким реагуванням лігандів і окисників сорбованих на поверхні сталі без їх переміщення у просторі, яке ефективніше перебігає при вищій температурі й тому при 50°C спостерігається при вищих частотах.
8. Визначено кінематичну в'язкість та лужне число моторної оливи М-16ІХП-3.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Моторні оливи. Властивості, класифікація, застосування / Б. М. Ярмолюк. – К.: Хвиля, 2009. – 102 ст.
2. УДК 629.083 DOI: 10.15587/2312-8372.2019.177316 Експлуатаційна оцінка моторних олив вантажних автомобілів за їх термоокислювальною стабільністю Гриньків А. В.
3. Chiu W. H., Karni E. Endogenous Adverse Selection and Unemployment Insurance. *Journal of Political Economy*. 1998. Vol. 106, no. 4. P. 806–827. URL: <https://doi.org/10.1086/250030>.
4. ДСТУ ГОСТ 33-2003 Нафтопродукти. Прозорі і непрозорі рідини. Визначення кінематичної в'язкості і розрахунок динамічної в'язкості (ГОСТ 33-2000 (ИСО 3104-94), IDT).
5. ДСТУ 5094:2008 Нафтопродукти. Оливи мастильні, присадки та пакети присадок. Визначення загального лужного числа методом потенціометричного титрування.
6. ГОСТ 20502-75 Масла и присадки к ним. Методы определения коррозионности.
7. Розроблення стартап-проекту [Електронний ресурс] : Методичні рекомендації до виконання розділу магістерських дисертацій для студентів інженерних спеціальностей / За заг. ред. О.А. Гавриша. – Київ : НТУУ «КПІ», 2016. – 28 с.
8. Zebo Khamidullaevna Alimova , ., Makhamat Makhamajanov, ., Ibrahim Akhmatjanovich , ., & Karimulla Irgashevich Magdiev, . (2021). Research Of Anti-Corrosion Properties Of Engine Oils When The Engine Is Running. *The American Journal of Agriculture and Biomedical Engineering*, 3(11),28–33.
9. Danilov V.F. and others. Oils, lubricants and special fluids. Study guide-Elabuga: publishing house of the K (P) FU branch. 2013. - 216 p.

10. Alimova, Z., Akhmatjanov, R., Kholikova, N., & Karimova, K. (2021). Ways to improve the anticorrosive properties of motor oils used in vehicles. In E3S Web of Conferences (Vol. 264, p. 05004). EDP Sciences.
11. Alimova Z.Kh. Ways to improve the properties of lubricants used in vehicles - Т.: "VNESHINVESTROM", - 2019
12. Методичні вказівки до лабораторних робіт з дисципліни "Основи трибології і хімотології" для студ. спец. "Підйомнотранспортні, буд., дор., меліор. машини і обладн." усіх форм навчання. "Визначення якості олив" [Текст]. – Харків: УкрДАЗТ, 2009. – 38 с.
13. Хімотологія: навч. посібник [Текст] / С.В. Бойченко [та ін.]. – К.: Книжкове видавництво НАУ, 2006. – 160 с.
14. Lakhshi V.L., Fuchs I.G., Shor G.I. Colloidal chemistry of lubricating oils under application conditions // Chemistry and technology of fuels and oils. 1991. No. 6. S. 16.
15. Corrosion behaviors of cylinder liner in marine diesel engine burning low sulfur fuel oil: An experimental and molecular dynamics simulation study / X. Rao et al. Tribology International. 2022. Vol. 171. P. 107575. URL: <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2022.107575>.
16. The II International Scientific and Practical Conference "Research work in the system of training teachers in technological fields", January 15-17, 2024, Berlin, Germany. 373 p.
17. ASTM G205–10. (2010). Standard guide for determining corrosivity of crude oils. West Conshohocken, PA: ASTM International.
18. Latimer, W.M. (1952). Oxidation Potentials, 2e. New York: Prentice Hall.
19. Gui, F., Hill, D., and Kang, C. (2010). Inhibition of galvanic corrosion of carbon steel and nickel alloy in oil and gas production applications. Paper #10333. In: Corrosion 2010. NACE International.
20. ANSI/NACE MR0175/ISO 15156-2015 (2015). Petroleum and natural gas industries – Materials for use in H₂S-containing environments in oil and gas production. Houston, TX: NACE.

21. e Reus, J.A., Hendriksen, E.L.J.A., Wilms, M.E. et al. (2005). Test methodologies and field verification of corrosion inhibitors to address under deposit corrosion in oil and gas production systems. Paper #288. In: Corrosion 2005. NACE International.
22. Bhardwaj, A. and Hartland, S. (1992). A new mechanism for stability of water in crude oil emulsions, Symp. Surfactants in Solution, Varna, Bulgaria (10–15 June).
23. Rincon Flores, P., Gonuguntla, M., Khoo, C.A. et al. (2017). Design challenges for material selection in sour and high salinity gas and oil production facilities. In: Corrosion 2017, Paper # 9244. NACE International.
24. Impact of contaminants on engine oil: a review / S. Rațiu et al. Journal of Physics: Conference Series. 2021. Vol. 1781, no. 1. P. 012051. URL: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1781/1/012051>.
25. What Causes Engine Corrosion and How Can You Avoid It? | Prestone. Prestone. URL: <https://www.holtsauto.com/prestone/news/causes-engine-corrosion-avoid-it/>.

ДОДАТОК

RESEARCH WORK IN THE SYSTEM OF TRAINING TEACHERS IN TECHNOLOGICAL
FIELDS

UDC 01.1

ISBN – 9-789-40370-735-8

The II International Scientific and Practical Conference "Research work in the system of training teachers in technological fields", January 15-17, 2024, Berlin, Germany. 373 p.

Text Copyright © 2024 by the European Conference (<https://eu-conf.com/>).

Illustrations © 2024 by the European Conference.

Cover design: European Conference (<https://eu-conf.com/>).

© Cover art: European Conference (<https://eu-conf.com/>).

© All rights reserved.

No part of this publication may be reproduced, distributed, or transmitted, in any form or by any means, or stored in a data base or retrieval system, without the prior written permission of the publisher. The content and reliability of the articles are the responsibility of the authors. When using and borrowing materials reference to the publication is required. Collection of scientific articles published is the scientific and practical publication, which contains scientific articles of students, graduate students, Candidates and Doctors of Sciences, research workers and practitioners from Europe, Ukraine and from neighboring countries and beyond. The articles contain the study, reflecting the processes and changes in the structure of modern science. The collection of scientific articles is for students, postgraduate students, doctoral candidates, teachers, researchers, practitioners and people interested in the trends of modern science development.

The recommended citation for this publication is: Madimarova G.S., Nurpeisova T.B., Bertis M.E. Use of unmanned aerial vehicles (UAVS) in equalization of urban infrastructure. Abstracts of II International Scientific and Practical Conference. Berlin, Germany. Pp. 16-21.

URL: <https://eu-conf.com/events/research-work-in-the-system-of-training-teachers-in-technological-fields/>

ОСОБЛИВОСТІ КОРОЗІЇ ВУГЛЕЦЕВОЇ СТАЛІ В МОТОРНІЙ ОЛИВІ

Букет Олександр Іванович

кандидат технічних наук, доцент
доцент кафедри технології електрохімічних виробництва
Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського

Писаренко Андрій Валерійович

студент кафедри технології електрохімічних виробництва
Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського

Важливість дослідження корозії сталей в моторних оливах є очевидною і не підлягає сумніву. Проблема вибору методики дослідження цього процесу з точки зору електрохімії обумовлена, по-перше, складністю теоретичного обґрунтування самого поняття електродного потенціалу у системі «електрод – неелектропровідне рідке середовище» і відповідно розуміння механізму корозійного процесу, а по-друге – надзвичайною повільністю такого процесу, особливо при низьких температурах та без механічного зносу. Проте ґрунтовне дослідження корозії сталей в моторних оливах при високих температурах спершу безумовно потребує проведення порівняльних досліджень і при низьких температурах.

Зважаючи на хімізм мінеральної оливи як розчинника (теоретична індиферентність з точки зору хоча б утворення донорно-акцепторних зв'язків з іонами заліза), була запропонована робоча гіпотеза, що лігандом для іонів заліза може виступати вода, сліди якої безумовно є в оливі, а деполаризатором – атмосферних кисень. Тому, корозія повинна мати певну електрохімічну складову, для виявлення якої необхідно підібрати адекватну методику.

Проблема адекватної інтерпретації вимірювання потенціалу в таких умовах поки ще не вирішена, не в останню чергу внаслідок високого омичного опору обраного рідкого середовища. Проте, оскільки будь-яке електрохімічне дослідження потребує мінімум двох електродів, це наклало на думку про можливість вимірювання комплексного опору, де щонайменше мінима складова опору плоского конденсатора із двох електродів, розділених масляним ізолятором, дозволить одержати відгук електричної природи.

Досліди проводили на парі електродів зі сталі 08кп розміром 20×15×0.1 мм, розміщених на відстані 0.1 мм один від одного і занурених у моторну оливу на 20 мм нижче верхнього зрізу металу. Поларизація синусоїдальною зміною потенціалу з амплітудою 1 В задавалася імпульсним потенціостатом-імпедансметром VersaSTAT 3 AMETEK.

CHEMISTRY
RESEARCH WORK IN THE SYSTEM OF TRAINING TEACHERS IN TECHNOLOGICAL
FIELDS

Результати, наведені на рисунку, показали очікувано великий опір, проте з цікавими особливостями, які дають надію на виявлення електрохімічної складової корозійного процесу.

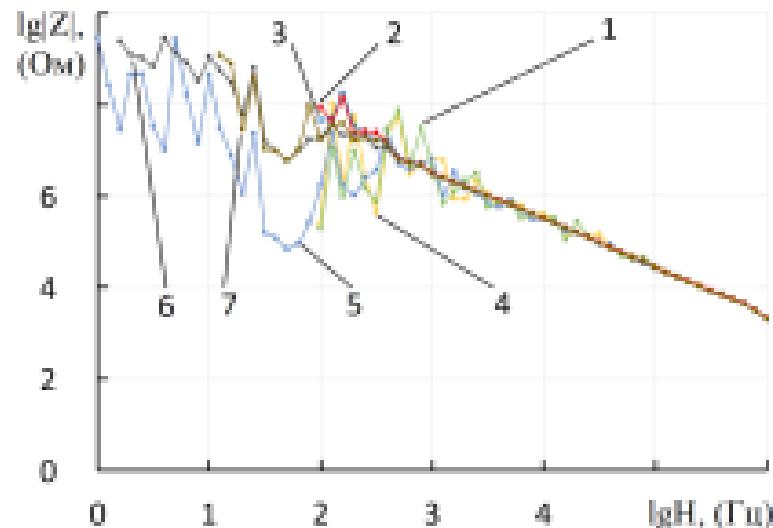


Рисунок – Залежність комплексного опору від частоти синусоїдальної поляризації амплітудою 1 В системи двох електродів із сталі 08кп (міжелектродна відстань 0.1 мм) в моторній оливі при температурі 20 °С:
1-3 – свіжа олива; 4-7 – відпрацьована олива.

- 1, 4 – через 2...5 хв після занурення електродів в оливу.
- 2,5 – через 5 хв після закінчення попереднього дослідження (1, 4).
- 3,6 – через 5 хв після закінчення попереднього дослідження (2,5).
- 7 – через 5 хв після закінчення попереднього дослідження (6).

На рисунку всі залежності модуля комплексного опору від частоти поляризації мають непомітні випадкові відхилення за частот вище 100 кГц, що є очікуваним для плоского конденсатора. Проте зниження частоти викликає появу стохастичних відхилень не на всіх кривих. Найпомітніші відхилення за частот нижче 100 кГц демонструють електроди через 2...5 хв після занурення оливу як свіжу (крива 1), так і у відпрацьовану (крива 4). За частот нижче 1 кГц відхилення з'являються на всіх кривих. Їх причина – зниження струмового відгуку дослідної системи нижче межі вимірювання внаслідок росту опору конденсатора зі зниженням частоти.

Нижче 100 Гц випадкові відхилення просто зашкалюють та не піддаються аналізу в свіжій оливі не залежно від часу витримки в ній електродів (криві 1-3), а у відпрацьовані оливі (так званий «перероб») через 2...5 хв після занурення (крива 4). Тому дані за частот нижче 100 Гц для кривих 1-4 не наведені, щоб не замішувати поле діаграми.

CHEMISTRY
RESEARCH WORK IN THE SYSTEM OF TRAINING TEACHERS IN TECHNOLOGICAL
FIELDS

Загалом, рисунок показує, що з ростом тривалості перебування електродів в оливі збільшується випадкова похибка вимірювань, що вірогідно пов'язано з конкурентною адсорбцією мастила по поверхні з поступовим витісненням сорбованих атмосферних газів й поступовим заповненням молекулами вуглеводнів всієї істинної поверхні електродів.

Відмінні результати демонструє відпрацьована олива, у якій випадкові відхилення нижчі на стільки (порівняно зі свіжою), що дозволяють спостерігати тенденцію до росту комплексного опору з частотою аж до 1 Гц (криві 5-7). Це можна пояснити наявністю органічних кислот і слідів води, накопичення яких є результатом експлуатації оливи.

Найцікавішим є просідання комплексного опору в діапазоні частот від 100 до 30 Гц. Зважаючи на хронологію одержання кривої від вищих частот до нижчих, це явище можна в першому наближенні пояснити як прискорення виходу іонів заліза при достатньому часі їх взаємодії зі слідами води й накопиченими органічними кислотами. За це припущення свідчать два факти: по-перше, послаблення цього ефекту при наступних повтореннях дослідів послідовно як показують криві від номеру 5 до номеру 7 (внаслідок необоротних втрат лігандів і деполаризаторів за умови їх низької концентрації й транспортних обмежень); по-друге, діапазон частот цього ефекту відповідає тривалості процесу корозії близько 0.01 с, що за деякими раніше проведеними розрахунками й експериментами відповідає тривалості появи значимої концентрації іонів металу в приелектродному шарі розчину, який до того не містив іонів металу даного виду.

Загалом, можна стверджувати, що корозія сталей в моторних оливах містить електрохімічну складову, яка піддається достовірному й доказовому якісному, а можливо й кількісному визначенню.