
ГОСТОПТЕХ-
ИЗДАТ

MANUFACTURE AND APPLICATION of LUBRICATING GREASES

By
C. J. BONER

* * *

Chief Research Chemist
Battenfeld Grease and Oil Corporation
Kansas City, Mo

REINHOLD PUBLISHING CORPORATION
Publishers of Chemical Engineering Catalog, Chemical Materials Catalog, Materials & Methods, Automatic Control, and Advertising Management of American Chemical Society
430 Park Ave., New York 22, U.S.A.
1954

К. Дж. БОНЕР

ПРОИЗВОДСТВО И ПРИМЕНЕНИЕ КОНСИСТЕНТНЫХ СМАЗОК

Перевод с английского инж. А. П. ЧОЧИА

* * *

Под редакцией
канд. техн. наук В. В. СИНИЦЫНА

* * *

1958 ГБ УзССР Э. 19407
VII
3171

ГОСТОПТЕХИЗДАТ

ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
НЕФТЯНОЙ И ГОРНО-ТОПЛИВНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
Москва 1958

14—5—3

АННОТАЦИЯ

Книга знакомит читателя с практикой производства и применения консистентных смазок в США.

В книге подробно рассматриваются структура смазок, присадки и сырье, применяемые для их производства, приводится детальное описание технологического оборудования и методов изготовления смазок. Основное внимание уделено подробному рассмотрению основных типов консистентных смазок — алюминиевых, кальциевых, натриевых и других мыльных смазок, а также смазок на неорганических загустителях; приведены многочисленные типичные рецептуры смазок. Специальная глава посвящена наполнителям и твердым смазкам. В отдельных главах изложены вопросы анализа, оценки качества и применения смазок.

Книга предназначена для широкого круга специалистов, работающих в области производства, исследования и применения консистентных смазок, — нефтяников, химиков, механиков, работников автомобильного и железнодорожного транспорта.

ОТ РЕДАКТОРА

Несмотря на большое количество опубликованных оригинальных работ, мировая монографическая литература по консистентным смазкам крайне бедна. С 1945 г. было опубликовано лишь несколько кратких обзоров, не претендовавших на полный охват накопленных знаний по смазкам. Большой интерес представляет предлагаемый вниманию наших читателей перевод книги американского специалиста по консистентным смазкам К. Дж. Бонера.

Основная часть книги посвящена рассмотрению свойств, состава и технологии получения отдельных типов смазок. Главы, в которых рассматриваются важнейшие компоненты смазок (масла, жиры, щелочи, присадки, наполнители и т. п.), технологическое оборудование и процессы, также написаны достаточно подробно.

В несколько меньшем объеме рассмотрены теоретические вопросы и структура смазок. Пользуясь исключительно литературными данными, автор иногда ограничивается изложением точек зрения различных ученых, работающих в этой области. Такой подход к материалу, безусловно, несколько затрудняет понимание существа вопроса для неспециалистов. Однако в целом в книге отражены современные взгляды на структуру консистентных смазок.

Раздел, посвященный оценке качества и применению консистентных смазок, занимает в книге подчиненное положение. Это в известной мере отражает господствующий в США эмпирический подход к подбору, применению и оценке качества смазок. Все же наш читатель может получить из этого раздела цельное представление об американской практике оценки качества консистентных смазок.

Принятая автором система изложения материала привела в ряде случаев к повторениям. В некоторых местах редакция сочла необходимым устранить подобные повторения. Отдельные таблицы были перестроены в соответствии с формами, принятыми в русской технической литературе. Заглавия разделов, не отражающие сути заключающихся в них материалов, изменены. Там, где это необходимо и возможно, излагаемые К. Дж. Бонером материалы, взятые у других авторов, проверены и пояснены по первоисточникам. Во многих разделах были произведены текстовые изменения и сокращения, не затрагивающие существа вопроса, но облегчающие чтение.

Необходимо указать, что автор книги, излагая результаты работ различных исследователей, не всегда высказывает свое мнение. Это часто приводит к противоречиям. Так, например, в главе 10 указывается, что, по данным Лукенбаха и Хейна, чистые силиконовые жидкости непригодны для получения консистентных смазок. Несколькими же страницами дальше приведены рецептуры смазок, приготовленных на этих жидкостях. При чтении книги необходимо, кроме того, помнить, что данные, приводимые в зарубежных патентах, нередко недостаточно научно и технически обоснованы и требуют критического подхода.

Следует отметить практически полное игнорирование в книге советских работ по консистентным смазкам. Это не могло не сказаться на уровне изложения материала, что особенно ярко проявляется в разделах, посвященных изучению свойств, методов испытаний и применению консистентных смазок.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Прошло почти два десятилетия с тех пор, как была опубликована последняя монография по консистентным смазкам. За это время в области консистентных смазок произошли огромные изменения. Большая часть современных консистентных смазок появилась лишь несколько лет назад. Технологическое оборудование и методы производства консистентных смазок претерпели существенные изменения. За последние 10 лет было уделено значительное внимание изучению структуры и вопросам применения консистентных смазок. По каждому из упомянутых вопросов можно было бы написать отдельную книгу, однако более целесообразно рассмотреть проблемы производства и применения консистентных смазок ввиду их тесной взаимосвязи в одной книге.

В кратком предисловии невозможно отдать должное всем исследователям, которые внесли свой вклад в дело развития науки о консистентных смазках. Их работы отражены в соответствующих разделах этой книги.

Ряд специалистов в области смазочной техники и консистентных смазок проявил большую любезность, просмотрев отдельные разделы настоящей работы. Это, безусловно, повышает ценность приведенных здесь материалов. Автор пользуется случаем выразить благодарность всем этим специалистам. Кроме того, автор хотел бы выразить признательность за замечания, высказанные его коллегами по работе при обсуждении настоящей книги в научно-исследовательских и других учреждениях.

Отдельные иллюстрации и схемы, приведенные в книге, заимствованы из статей, книг и отчетов многих авторов и фирм. Некоторые фактические материалы, использованные в книге, взяты как из опубликованных, так и из неопубликованных работ. Во всех случаях автор выражает глубокую признательность за разрешение использовать эти материалы при написании настоящей книги.

Один из моих сотрудников Уоррен Уоллейс оказал мне большую помощь при написании отдельных параграфов. Я высоко ценю помощь

предоставленную мне Хью Брюнером в части, касающейся экономических вопросов.

Поддержка и советы тех, с кем я работал в течение многих лет, особенно ценны и заслуживают специального упоминания. Здесь я хочу прежде всего назвать Дж. Х. Крестена, Р. Р. Метьюза, Г. Миллера и Г. А. Вильямса.

Я был бы очень невнимателен, если бы не выразил свою признательность моей жене Эдне Бонер, которая много помогала мне при проверке материалов и работе над рукописью этой книги.

К. Дж. Бонер

Канвас Сити,

август 1954.

ГЛАВА 1

ВВЕДЕНИЕ

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОНЯТИЯ КОНСИСТЕНТНЫЕ СМАЗКИ

В настоящее время консистентные смазки принято определять как [2]: «Полутвердые или твердые смеси, получаемые при введении мыла или смесей мыл в нефтепродукты, иногда содержащие наполнители и пригодные для смазки в различных условиях». Предложено также следующее определение: «Консистентная смазка представляет собой твердый или полужидкий смазочный материал, состоящий из загустителя, введенного в жидкое масло. Смазка может содержать и другие компоненты, придающие ей необходимые свойства».

М. Волд и Р. Волд [10] предлагают свое, по-видимому, более удачное определение: «Консистентная смазка представляет собой смазочный материал, загущенный для того, чтобы он лучше удерживался на движущихся поверхностях, не вытекал под действием силы тяжести или центробежной силы и не выдавливался под нагрузкой. Смазка должна иметь стабильную структуру, не разрушающуюся под действием деформации сдвига и сохраняющуюся при всех эксплуатационных температурах, и должна легко подаваться с помощью солидолонагнетателей к узлам трения смазываемых машин. Применение смазки не должно значительно увеличивать мощность, требующуюся для приведения машины в действие, особенно в момент запуска. Таковы реологические требования к консистентной смазке».

Некоторые смазочные материалы, обычно включаемые в группу консистентных смазок, могут не полностью соответствовать приведенным выше определениям понятия «консистентные смазки». В этой книге сделана попытка возможно полнее охарактеризовать разнообразные типы обычных консистентных смазок, а также твердых смазочных материалов и некоторых остаточных нефтепродуктов. В дальнейшем автор предполагает подготовить второй том, в котором будут рассмотрены защитные смазки, жидкие смазочные материалы и трансмиссионные масла. Литература до 1937 г. (год выхода предыдущей монографии по консистентным смазкам) не рассматривается и упоминается лишь в тех случаях, когда это связано с последующими работами.

2. МАСШТАБЫ ПРОИЗВОДСТВА КОНСИСТЕНТНЫХ СМАЗОК

Несмотря на то, что доля консистентных смазок в общем производстве нефтепродуктов невелика, общий вес выпускаемых смазок значителен. В течение 1947 г., по данным Департамента Торговли, было изготовлено более 500 000 *т* консистентных смазок (см. табл. 1).

Производство консистентных смазок в США в настоящее время организовано на 115 предприятиях.

По данным Американского нефтяного института, за 10 лет, прошедших с 1937 г., потребление консистентных смазок возросло на 383%.

Таблица 1

Потребление смазочных масел и консистентных смазок

Область применения смазочных материалов	Смазочные масла, *т*	Консистентные смазки, *т*	Относительное потребление масел и смазок
Автомобильный транспорт:			
для внутреннего рынка . . .	2 654 059	274 483	10 : 1
для экспорта	732 226	43 290	17 : 1
Авиация:			
для внутреннего рынка . . .	36 870	106	350 : 1
для экспорта	56 698	550	100 : 1
Промышленность:			
для внутреннего рынка . . .	2 226 774	143 082	16 : 1
для экспорта	975 210	45 353	20 : 1
Итого	6 681 837	506 864	13 : 1

Интересно то, что производство консистентных смазок в настоящее время достигает примерно 8% от выпуска смазочных масел.

Следует считать, что расходы консистентных смазок и смазочных масел должны составлять 13 и 87% соответственно. Если бы такое соотношение было достигнуто, несомненно, что продолжительность службы механизмов была бы увеличена.

3. РОЛЬ КОНСИСТЕНТНЫХ СМАЗОК В СЕЛЬСКОМ ХОЗЯЙСТВЕ, ТРАНСПОРТЕ И ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Возможность получения дешевых консистентных смазок является одной из причин, способствовавших радикальному изменению сельского хозяйства США на протяжении жизни одного поколения. Большинство американцев помнит, что раньше единственными механизмами на сельскохозяйственных фермах были тихоходные машины с конным приводом, оборудованные подшипниками скольжения. Сельскохозяйственные машины, применяющиеся в настоящее время, оборудуются подшипниками качения и работают с высокими скоростями. Работа таких механизмов вряд ли была бы возможной без использования консистентных смазок, частая смена которых не вызывает затруднений. Применение современного сельскохозяйственного оборудования является одной из причин повышения производительности труда в сельском хозяйстве за последние 30—40 лет в несколько раз. Так, при применении современных сеялок и комбайнов затраты времени на посев или уборку урожая снижаются примерно в 5 раз.

Применение консистентных смазок на железнодорожном транспорте непрерывно возрастает. Консистентные смазки используются в некоторых механизмах паровозов в течение многих лет, однако лишь широкое распространение подшипников качения для букс железнодорожных вагонов сделало консистентные смазки одним из важнейших видов смазочных материалов, применяемых на железнодорожном транспорте.

Роль консистентных смазок в железнодорожном транспорте Роквелл [9] характеризует следующим образом: «Современные тенденции увеличения скорости движения и величины дневного пробега, а также повышения грузоподъемности вагонов требуют постоянного улучшения качества смазочных материалов. Необходимо добиться того, чтобы смазки в буксах пассажирских вагонов заменялись только в мастерских или при демонтаже колес, через 650 000 — 800 000 *км* пробега вагона. В настоящее время консистентная смазка, обеспечивающая нормальную работу на протяжении

560 000 *км*, считается удовлетворительной. В буксах товарных вагонов смена смазки должна производиться при проверке тормозов, т. е. через 3 года. Благодаря сокращению эксплуатационных расходов и времени на обслуживание применение консистентных смазок весьма эффективно с экономической точки зрения. В настоящее время консистентные смазки успешно применяются в тысячах подшипников, установленных на паровых и дизельных локомотивах, пассажирских и товарных вагонах».

Стоит упомянуть, что при периодической эксплуатации механизмов, например, при длительных стоянках товарных вагонов, консистентные смазки лучше предохраняют узлы трения от коррозии, чем смазочные масла.

В работе Моуджи [7] упоминаются трудности, с которыми приходилось сталкиваться при подборе смазок для автомобилей 20 лет тому назад. Моуджи указывает: «В течение ряда лет многие автомобильные компании рекомендовали применять для смазки шасси трансмиссионное масло, хотя и признавали преимущества специальных консистентных смазок». К специальным консистентным смазкам относились масленочные, смазки для заправки под давлением, карданные, смазки для подшипников колес, для водяных насосов, графитные смазки для рессор и смазки для рулевого управления. «Применение трансмиссионного масла объяснялось тем, что обычные смазки были недостаточно стабильными. При их работе в узле трения минеральное масло вытекало, а в подшипниках оставалось сухое мыло, т. е. подшипники работали без смазки. Следует иметь в виду, что в то время не имелось обоснованных методов подбора смазочных материалов для узлов трения шасси автомобилей».

Промышленность, изготовляющая консистентные смазки, решала эту проблему, наладив выпуск стабильных смазок для шасси, в которых загуститель не отделяется от масла в условиях эксплуатации. Более того, в последние годы были разработаны многофункциональные консистентные смазки, которые могут применяться во всех механизмах легковых и грузовых автомобилей, включая узлы трения шасси.

Одним из достижений промышленности, производящей смазочные материалы, является разработка высококачественных консистентных смазок для подшипников ступиц колес. Представляет интерес описание применения смазок, сделанное Моуджи [7] в 1934 г.: «Несколько лет назад солидол с пенетрацией от 220 до 250 широко применялся для смазки подшипников передних колес автомобилей. В настоящее время некоторые компании, например, Шевроле и Понтиак, продолжают рекомендовать для этих целей солидол. После оборудования передних колес автомобилей тормозами были обнаружены неполадки, связанные с попаданием консистентных смазок на поверхность тормозных колодок. Заполнение консистентной смазкой только подшипников колес взамен плотной набивки всей ступицы или даже колпака ступицы колеса автомобиля значительно снизило опасность вытекания смазок, однако некоторые компании считают, что было бы желательно улучшить качество консистентных смазок.

Установлено, что ни один из существующих смазочных материалов не обеспечивает нормальной эксплуатации подшипников передних колес автобусов и тяжелых грузовых автомобилей в течение продолжительного времени. Смазки, достаточно жидкие для того, чтобы их можно было применять в холодную погоду, при высоких температурах и больших скоростях движения вытекают из узлов трения и замасливают тормозные колодки. Использование менее текучих смазочных материалов в холодную погоду может привести к работе подшипников всухую, несмотря на то, что консистентная смазка остается в подшипнике вблизи трущихся поверхностей. При частом осмотре и механической подаче смазки к поверхностям трения тяжелые грузовые автомобили и автобусы с успехом могут работать в течение длительных периодов времени».

В настоящее время большинство водителей легковых и грузовых автомобилей, несмотря на увеличение скоростей движения, применяя реко-

мендуемые смазки, не испытывают затруднений, связанных с качеством смазочных материалов. Можно привести много примеров достижений в области применения консистентных смазок для транспортных машин, но, пожалуй, наиболее удивительным является то, что небольшое количество консистентной смазки при правильном использовании обеспечивает смазывание подшипников колес на протяжении тысяч километров в условиях воздействия высоких давлений и ударных нагрузок. Действительно, периодичность смены консистентных смазок в подшипниках колес многих тяжелых грузовых автомобилей, весящих с грузом от 16 до 20 *т*, иногда превышает 160 000 *км* пробега.

Улучшение качества консистентных смазок сыграло значительную роль и в производстве стали.

Инженер Притчард, работающий на сталепрокатном заводе, следующим образом оценивает значение консистентных смазок [8]: «Консистентные смазки играют все возрастающую роль в увеличении производительности технологического оборудования сталепрокатных заводов. Поскольку при производстве стали используется мощная дорогостоящая техника, простои которой связаны с большими убытками, на замену или ремонт оборудования должно затрачиваться минимальное время. Применение консистентных смазок может увеличить межремонтные сроки».

Заслуживает внимания разработка единой универсальной консистентной смазки для боевых и транспортных машин и артиллерии, рассчитанной на всесезонное применение в различных климатических зонах в широком диапазоне температур. Наземная боевая техника должна надежно работать при температурах от +50 до —55°. Более двадцати заводов вырабатывают консистентные смазки, удовлетворяющие этому требованию.

Большим успехом является создание высококачественных авиационных консистентных смазок. Ирвин и Бриттон [5] следующим образом характеризуют требования к авиационным смазочным материалам: «Напряженные режимы работы авиационных консистентных смазок предъявляют особо жесткие требования к их качеству. В ряде узлов трения самолетов допускаются высокие температуры. Консистентные смазки должны обеспечивать нормальную работу таких узлов трения при минимальных сопротивлениях в смазываемых механизмах в условиях низких температур. Наиболее важным требованием к любым авиационным материалам является их абсолютная надежность. Действительно, было бы лишь неудачной шуткой утверждать, что дефектный самолет или авиационный материал может быть заменен, если он будет плохо работать в воздухе».

Интересно указать температурные режимы работы авиационных смазочных материалов. Подшипники системы управления самолета работают при минимальных температурах до —55°. Максимальные эксплуатационные температуры в системе управления достигают +80°. В механизмах выпуска шасси и управления закрылками соответствующие температуры составляют —55 и +95°, а в подшипниках колес —55 и +150°.

4. ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ КОНСИСТЕНТНЫХ СМАЗОК

Консистентные смазки имеют следующие преимущества по сравнению со смазочными маслами.

1. При применении консистентных смазок снижаются затраты на смазочные материалы и обслуживание механизмов, так как требуется менее частая смена смазки. Это имеет особое значение при эксплуатации агрегатов, не оборудованных циркуляционной системой смазки.

2. Консистентные смазки герметизируют узлы трения, не допуская попадания в них грязи и пыли. Они применяются также в качестве уплотнительных материалов в кранах, сальниках, соединениях труб и т. п.

3. При правильном применении консистентных смазок подтекание и разбрызгивание смазочного материала почти полностью исключается. Это

особенно важно в случаях, когда попадание смазки может испортить продукт. В нормальных условиях эксплуатации не происходит утечки смазок из вертикально расположенных узлов трения.

4. Подшипники, смазываемые консистентными смазками, оборудуются более простыми и дешевыми уплотнениями. Недостатком герметичных уплотнений, предотвращающих утечку жидких масел, является увеличение трения и соответственная потеря мощности в смазываемом механизме.

5. Консистентные смазки обеспечивают некоторую смазку даже в условиях бессменной работы в течение длительного времени. Специальные консистентные смазки работают в подшипниках в течение всего срока службы машины без замены.

6. Консистентные смазки, как правило, обладают высокой адгезией (хорошо прилипают) к металлическим поверхностям. Поэтому опасность ржавления подшипников вследствие стекания смазочных материалов с трущихся поверхностей при остановке узлов трения уменьшается.

7. Некоторые консистентные смазки предохраняют металлические поверхности от коррозии в присутствии воды.

8. Пусковые сопротивления в подшипниках при применении консистентных смазок снижаются [6].

9. В некоторых узлах трения (шестеренные передачи и др.) консистентные смазки снижают шум и вибрацию.

10. Применение консистентных смазок в жестких условиях эксплуатации (при высоких температурах и давлениях, низких скоростях, ударных нагрузках или в подшипниках, работающих периодически или с частым изменением направления вращения) обычно более эффективно.

11. Консистентные смазки являются почти единственным видом смазочных материалов, обеспечивающим смазку сильно изношенных механизмов.

12. Большинство консистентных смазок может работать в более широком диапазоне температур, чем смазочные масла.

13. Применение консистентных смазок с учетом их высоких эксплуатационных свойств экономически выгодно.

Выбор при конструировании машин или механизмов подшипников, смазываемых консистентными смазками, часто дает серьезные преимущества: отпадает необходимость в сложных сальниковых уплотнениях, упрощаются конструкции машин и методы заполнения узлов трения смазочными материалами.

5. ПРОГРЕСС В ОБЛАСТИ ПРОИЗВОДСТВА КОНСИСТЕНТНЫХ СМАЗОК

Производство консистентных смазок непрерывно развивается. Об этом свидетельствует разнообразие используемого сырья, технологического оборудования, процессов производства и рецептур смазок. Достигнутые успехи частично связаны с повышением требований к качеству консистентных смазок. Потребители консистентных смазок верят в способность исследователей создавать консистентные смазки, удовлетворяющие любым требованиям. Некоторые примеры из практики Министерства обороны США иллюстрируют это положение. Командование службы авиационного материально-технического снабжения выдвинуло требования на смазки, работоспособные при —75°, еще в то время, когда отсутствовали смазки, пригодные для применения при —55°. В другом случае Артиллерийское управление разработало технические условия на изготовление консистентной смазки, которые предусматривали, что падение давления кислорода в бомбе при испытании по методу Норма-Гофман не должно превышать 0,35 *кГ/см²* за 400 час. Раньше допускалось снижение давления в бомбе на 0,35 *кГ/см²* в течение 100 час. В настоящее время промышленность выпускает коп-

систентные смазки, удовлетворяющие самым жестким требованиям, предъявляемым к их качеству.

Требования к качеству консистентных смазок, выдвинутые в годы второй мировой войны, в частности, по линии авиации, стимулировали развитие производства и создание новых типов консистентных смазок. В качестве примера можно указать на широкое промышленное применение литиевых мыл для производства консистентных смазок, существенно улучшившее качество последних.

Если 25 лет тому назад консистентные смазки, удовлетворяющие жестким техническим условиям, были исключением, то теперь лишь очень немногие из них не соответствуют требованиям государственных спецификаций.

В последнее время порядок составления Вооруженными Силами спецификаций на смазочные материалы изменился, что не может не учитываться нефтяной промышленностью. В этой связи Бриттон и Шлезингер [3] утверждают: «Оценка качества смазок в условиях применения изменила до некоторой степени порядок составления технических условий.

Раньше прежде всего выявляли группу консистентных смазок, удовлетворительно работающих в данных эксплуатационных условиях. После этого на основе лабораторной оценки ряда физических и химических показателей, в наибольшей степени характеризующих эксплуатационные свойства смазок, составляли технические условия, ориентируясь на лучший из испытанных образцов. В настоящее время технические условия на смазки составляют исходя из наиболее напряженных режимов работы смазываемых механизмов.

Технические условия должны отражать обобщенные эксплуатационные требования к качеству смазок, а не специфические условия применения консистентных смазок в отдельных узлах трения».

Адамс и Паттон [1] аналогичным образом утверждают: «Военно-морской флот считает, что технические условия на консистентные смазки имеют серьезные недостатки. Военно-морской флот предпочитает использовать для оценки консистентных смазок результаты их длительных эксплуатационных испытаний. Технические условия должны основываться в первую очередь на эксплуатационной характеристике смазок, а не на оценке их физических параметров».

По современным взглядам, спецификации на смазки не должны ограничивать возможность изменения рецептур консистентных смазок. Напротив, они должны способствовать созданию новых типов смазок.

Прогресс в области производства консистентных смазок связан также с деятельностью таких организаций как техническая группа G Комитета D-2 ASTM, группа консистентных смазок Координационного исследовательского совета, Комитет инженеров по подшипникам, Национальный институт консистентных смазок, Американское общество инженеров по смазке и др. Достойны упоминания также работы по изучению консистентных смазок, проведенные отдельными исследователями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Adams Robert C. and Patton Harrison E. ASTM Proceedings, 41, 1095—1104, 1941.
2. ASTM «Standards on Petroleum Products», p. 156, 1950.
3. Britton, Major S. C. and Schlesinger. Paper, National Fuels and Lubricants Meeting SAE, 1944.
4. Hamilton W. E. Inst. Spokesman, 8, No. 9, 11, 1949.
5. Irwin E. R. and Britton S. C. Inst. Spokesman, 7, No 9, 1—7, 1943.
6. Kavanagh F. W. Lubrication Engr., 1, 100, 1948.
7. Mougey H. C. Paper, NLGI Annual Meeting, Oct. 1934.
8. Pritchard C. E. Inst. Spokesman, 12, No. 2, 4—11, 1948.
9. Rockwell H. T. Inst. Spokesman, 17, No. 3, 8, 1953.
10. Vold Marjorie J. and Vold Robert D. J. Inst. Petroleum Tech., 38, 155—163, 1952.

ГЛАВА 2

СТРУКТУРА

В течение последних лет сделан значительный вклад в изучение структуры консистентных смазок. Большая часть успехов в этой области была достигнута благодаря использованию электронного микроскопа и методов рентгеноструктурного анализа. В настоящее время имеются крупные достижения в исследовании фазовых состояний мыл и мыльно-масляных систем. В этой главе сделана попытка обобщить сведения в данной области.

Для лучшего понимания структуры консистентных смазок и теории образования этой структуры следует рассмотреть компоненты, образующие такие системы, методы или процессы, с помощью которых они готовятся, и получающиеся в результате конечные продукты.

1. КОМПОНЕНТЫ КОНСИСТЕНТНЫХ СМАЗОК

Первичными компонентами рассматриваемых систем являются мыла и минеральные масла. Мыла могут быть получены на базе животных или растительных жиров, жирных кислот, шерстяного жира (ланолина), канифоли или нефтяных кислот. Минеральное масло содержит парафиновые, нафтеновые или ароматические углеводороды в различных соотношениях. В маслах могут присутствовать неуглеводородные соединения. В состав консистентных смазок могут входить также некоторые из следующих компонентов: непрореагировавший жир, жирные кислоты или щелочь; неомыляемые вещества, в том числе глицерин и спирты жирного ряда; канифоль; шерстяной жир; вода; различные присадки, служащие модификаторами (стабилизаторами) структуры, или пептизаторами. Некоторые из перечисленных веществ могут попадать в смазку в качестве примесей, оставаться в ней вследствие неполноты реакции омыления или умышленно добавляться для стабилизации или изменения структуры.

Применение таких компонентов, как жиры и смазочные масла, каждый из которых состоит из ряда химических соединений, диктовалось вначале в значительной степени экономическими соображениями. Практика подтвердила в основном правильность выбора этих продуктов для изготовления смазок. Задача теории — определить, почему эти компоненты оказались удовлетворительными, и показать, каким образом может быть улучшено качество смазок. Следует также изучить структуру смазок на немыльных загустителях и на синтетических смазочных жидкостях.

2. ДИСПЕРГИРОВАНИЕ МЫЛ

Мыла, используемые для получения консистентных смазок, обычно диспергируются в смазочных маслах при нагревании. В качестве агентов, способствующих диспергированию мыла или изменению температурных режимов изготовления смазок, могут применяться различные соединения,

называемые модификаторами структуры или пептизаторами. При производстве некоторых смазок процесс омыления проводят при умеренных температурах [37].

Предлагались [82] методы механического диспергирования мыл в маслах при невысоких температурах, однако образующиеся при этом структуры, по-видимому, отличаются от тех, которые возникают в процессе кристаллизации мыла из расплава, даже если будет достигнута очень высокая степень диспергирования загустителя. Механическое диспергирование может быть использовано в некоторых специальных случаях и при производстве смазок на немыльных загустителях (глины, пигменты).

Мыла, являющиеся загустителями консистентных смазок, могут находиться в дисперсионной среде в течение процесса производства в виде истинных растворов. Температура образования таких растворов может быть предсказана на основании фазовых диаграмм состояния мыла. М. Волд и Р. Волд [109] описывают поведение различных мыл в чистых углеводородах следующим образом: «Растворимость мыла в масляных средах быстро увеличивается с повышением температуры. Растворимость зависит от типа мыла и растворителя; решающее значение имеет тип мыла. Все исследованные до сих пор мыла в процессе нагревания претерпевают мезоморфные превращения. Скачкообразное увеличение растворимости, по-видимому, связано с фазовыми переходами в мылах».

Установлено, что стеарат кальция начинает растворяться в маслах примерно при 120°, стеарат натрия при 160° и стеарат лития при 180°. В большинстве технических жиров содержится несколько различных жирных кислот. Кроме того, в смазки могут попадать или образовываться в них во время омыления ингредиенты, которые облегчают растворение мыла в масле. Поэтому можно ожидать, что мыла, применяемые в производстве консистентных смазок, будут растворяться в смазочных жидкостях при несколько более низких температурах, чем чистые мыла. В качестве характерного примера можно указать на алюминиевое мыло, температура плавления которого в присутствии жирных кислот понижается.

Некоторые мыльно-масляные смеси приходится нагревать до температуры, при которой образуется изотропный расплав. Тем не менее это не может свидетельствовать о необходимости такого нагрева для диспергирования мыла во всех случаях. В связи с этим на практике существуют разные методы производства смазок. Например, смесь литиевого мыла с маслом обычно нагревают до образования изотропного раствора. С другой стороны, подобные же смазки могут изготовляться и при более низких температурах, когда мыльно-масляная система еще сохраняет анизотропность.

В некоторых случаях на одной из стадий производства смазок мыла диспергируют в растворителях, отличных от смазочной жидкости. По-видимому, этот растворитель определяет процесс кристаллизации мыла. Сказанное относится в основном к воде, используемой в качестве растворителя для натриевых мыл. Кристаллизация мыла из воды, а не из масла наблюдается не всегда. Характер кристаллизации зависит от состава и методов производства смазок.

Мыльно-масляная дисперсная система может быть получена в результате образования мыла в минеральном масле при относительно низких температурах. В этих случаях концентрация омыляемых веществ в минеральном масле и размеры частичек щелочи оказывают большое влияние на полноту диспергирования мыла в масле. Галлей и Пуддингтон [37] омыляли стеариновую кислоту тонкодисперсной гидроокисью натрия при температуре примерно 60° в безводной среде. Омыление проводилось в минеральном масле, причем конечная концентрация мыла составляла 10%. Полученные частицы мыла имели вид очень коротких стержнеобразных волокон, одинаковых по размеру. Из сказанного можно заключить, что при термическом диспергировании мыла в масле можно наиболее широко изменять структуру консистентных смазок.

3. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ МЫЛ

После диспергирования загустителя в смазочной жидкости следующей важной проблемой является регулирование процесса кристаллизации мыла для получения желаемой структуры смазки. Рост волокон или кристаллитов мыла может происходить в статических условиях и при перемешивании смазки. И в том и в другом случаях необходимо точное регулирование температуры. Процессы образования или стабилизации структуры консистентных смазок будут рассмотрены при описании оборудования и процессов производства консистентных смазок.

Бонди и сотрудники [11] указывают, что кристаллизация мыл из расплава или раствора определяется двумя процессами: образованием центров кристаллизации и ростом кристаллов, причем рост кристаллов мыла происходит обычно при более высокой температуре, чем образование их зародышей. По данным этих авторов, кристаллы растут очень медленно. Скорость кристаллизации сказывается на структуре смазок значительно сильнее, чем фазовые переходы в мыле, поэтому при выборе оптимальных условий варки смазки она должна учитываться в первую очередь. На процесс кристаллизации большое влияние могут оказывать присадки. Более подробно этот вопрос будет рассмотрен ниже.

4. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СТРУКТУРЕ КОНСИСТЕНТНЫХ СМАЗОК

Основываясь на наличии в консистентных смазках, производившихся ранее, небольших количеств воды, некоторые исследователи сделали вывод, что такие системы представляют эмульсии воды в масле, стабилизированные мылом. Хотя эти представления были отвергнуты большинством исследователей много лет назад, тем не менее Олд и сотрудники [7] считают, что эмульсионная, или эмульсоидная, теория не может быть так легко отброшена. Эти исследователи высказывали предположения, что, поскольку вода резко отличается как по физическим, так и по химическим свойствам от других применяемых пептизаторов консистентных смазок, механизм ее действия должен быть совершенно особым. Поскольку такие соединения, как феполы, жирные кислоты, высшие спирты и другие, имеют наряду с полярными группами длинные растворимые в масле углеводородные «хвосты», они влияют на растворимость углеводородов. Большинство теорий строения смазок, рассмотренных ниже, противоречит эмульсионной теории.

Одна из первых теорий строения мыльных консистентных смазок была дана Арвесоном [6], изучавшим вязкостные свойства таких продуктов. Было найдено, что особенности течения кальциевых консистентных смазок позволяют предположить, что их структурный каркас образован сплетенными гибкими твердыми элементами, которые могут деформироваться и отделяться друг от друга под действием сдвигающих усилий.

Позднее Лоуренс [64] развил свои представления о структуре консистентных смазок. Хотя ряд обобщений, сделанных им, не был подтвержден более поздними работами, тем не менее некоторые его представления согласуются с приводимыми ниже теориями. Так, одной из форм существования мыльно-масляных систем являются пасты из масла и кристаллического мыла. При высокой концентрации мыл такие пасты имеют достаточную жесткость и представляют собой пластичные твердые тела.

5. ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ МЫЛ В СМАЗКАХ

При исследовании консистентных смазок с помощью оптического микроскопа Фаррингтоном и Дэвисом [31] и в последующем Галлеем и сотрудниками [43] было найдено, что смазки имеют волокнистую структуру. Поскольку признано, что смазки являются коллоидными системами, оста-

1958 ГБ УзССР э. 19107

валось только решить, являются ли такие волокна основными структурными элементами смазки. Следовало выяснить, не присутствует ли мыло в смазках в какой-либо иной форме, отличной от волокнистой, и как это сказывается на их структуре.

В поисках объяснения загущающего действия мыла Смит [97] исследовал фазовые переходы мыл в масляной среде. Этот исследователь писал, что «обычная физико-химическая терминология недостаточна для описания изменений, связанных с коллоидными процессами в смазках. Точная терминология, характеризующая переходы (не сопровождаемые фазовыми изменениями) от золя к гелю или от тиксотропной к дилатантной системе того же состава, отсутствует. Так же обстоит дело в отношении описания важных, хорошо заметных изменений структуры смазки, которые могут сопровождаться или не сопровождаться фазовыми изменениями. Поскольку стеарат натрия и углеводороды образуют такие коллоидные системы, необходимо перечислить и охарактеризовать главные формы, в которых эти системы могут встречаться».

Три формы существования подобных систем были определены следующим образом.

«*Гели* представляют собой двухфазные системы, включающие кристаллическую более или менее разрушенную или диспергированную мыльную фазу и вторую фазу, которая может иметь жидко-кристаллический характер, быть студнем или золем. Гели различаются по внешнему виду, который зависит от свойств и физического состояния кристаллического мыла. Обычно они представляют собой непрозрачные системы белого цвета. В редких случаях, при определенных комбинациях коэффициентов рефракции обеих фаз, гель может быть прозрачным. Некоторые гели прозрачны вследствие ультрамикроскопического диспергирования кристаллической фазы. Присутствие кристаллической фазы обычно может быть установлено методами рентгеноструктурного анализа. Одинаковые по составу гели могут иметь разную стабильность, поскольку она зависит от степени кристаллизации твердой фазы и характера ее диспергирования.

Жидко-кристаллические растворы представляют однофазные анизотропные системы, обладающие двойным лучепреломлением. Прозрачность растворов зависит от степени ориентации и концентрации мыла. Обычно жидко-кристаллические растворы являются пластичными телами со слабо выраженной эластичностью и не изменяют своей формы под действием силы тяжести. Рентгеноструктурный анализ показывает наличие в них одно- или двух-, а не трехмерной ориентации. Получаемые рентгенограммы резко отличны от рентгенограмм твердых кристаллических тел.

Золи или студни представляют однофазные системы; четкую границу между золем и студнеобразным состоянием провести трудно ввиду того, что в зависимости от концентрации и температуры наблюдается постепенное изменение от вполне текучих систем (золи) к системам с реологическими характеристиками, типичными для студней. Подобные системы изотропны и прозрачны, обладают эластичностью и тиксотропностью».

Основываясь на этих исследованиях, Смит [97] сделал вывод о том, что, хотя углеводороды, загущенные мылом, могут находиться в любой из трех форм, упомянутых выше, наибольший эффект достигается при гомогенном диспергировании мыла в виде коллоидных мицелл и вторичном агрегировании этих мицелл, образующих твердую дисперсную фазу. Мыло в гелеобразной форме обладает лишь ограниченной способностью к набуханию и может оставаться в равновесии с избытком свободного жидкого растворителя. Сказанное относится и к жидко-кристаллической форме мыла, которая обладает большей загущающей способностью, чем гелеобразная. Далее Смит утверждает, что студнеобразная форма может сосуществовать с другими формами в случае переохлаждения или неполного начального диспергирования мыла. Поскольку гелеобразная форма мыльно-масляных систем не является доминирующей в консистентных смазках,

нет необходимости в примирении утверждений Лоуренса [63] о том, что гели являются однофазными системами, и Смита [97] о том, что гели являются двухфазными системами.

Прямые доказательства того, что студнеобразная форма является доминирующей в консистентных смазках, отсутствуют. На основании рентгеноструктурного и термического анализа Волд и сотрудники [106] установили, что «Товарные консистентные смазки при комнатной температуре не отличаются от механически диспергированных кристаллитов мыла в масле. Однако незначительные количества аморфного и мезоморфного мыла не могут быть обнаружены с помощью имеющихся приборов, и потому возможность их присутствия наряду с кристаллическим мылом не исключена».

6. РАСПОЛОЖЕНИЕ МОЛЕКУЛ В ВОЛОКНАХ МЫЛ

Ряд исследователей [10, 17, 29, 30] при изучении с помощью электронного микроскопа кристаллических агрегатов в консистентных смазках подтвердил, что они состоят из волокон мыла различной длины. Некоторые микрофотографии, полученные таким способом, представлены на рис. 1, 2 и 3. Волокнистая структура различных типов консистентных смазок будет рассмотрена ниже. Предварительно будет рассмотрено расположение молекул в кристаллитах мыла.

Мартон и сотрудники [68] нашли, что кристаллические структуры лаурата натрия в водных средах подобны структуре консистентных смазок. Они считают, что молекулы, образующие волокна мыла, не имеют вытянутой формы, поскольку для молекулы лаурата натрия отношение длины к ширине равно трем, а для стеарата натрия — пяти. Мыльные волокна представляют собой структуры, образованные из пар молекул мыла, расположенных в два ряда и направленных друг к другу карбоксильными группами. Согласно данным этих исследователей отдельные волокна лаурата натрия должны иметь диаметр, равный 37 Å. При измерении большого числа волокон, полученных на микрофотографиях, было установлено, что их диаметр был кратным 42 ± 10 Å. Увеличение диаметра волокон мыла может объясняться гидратацией молекул мыла.

Бонди с сотрудниками [11], принципиально не возражая против указанных выше представлений о характере расположения молекул в мыльных волокнах, утверждают следующее: «Изучение ориентации кристаллов мыла рентгеноструктурным методом привело к предположению о том, что кристаллическая структура натриевого мыла отличается от обычно принятой схемы. Согласно новым представлениям длинные углеводородные цепи мыльных молекул вытянуты параллельно поперечному сечению волокон мыла, а не перпендикулярно



Рис. 1. Электронмикрофотографии мыльных волокон, образующих структуру консистентных смазок [29].

а — длинные волокна; б — волокна средних размеров; в — короткие волокна.

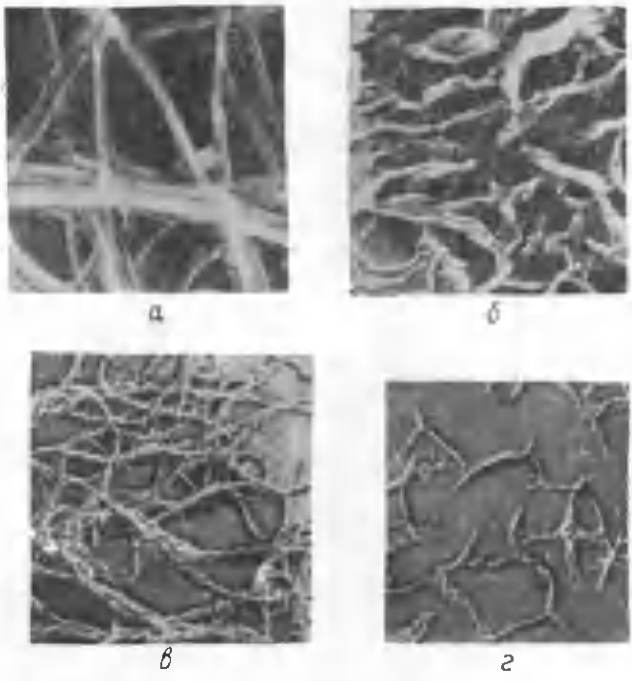


Рис. 2. Электронмикрофотографии мыльных волокон в различных консистентных смазках [29].

а — бариевое мыло; *б* — стронциевое мыло; *в* — литиевое мыло; *г* — кальциевое мыло.



Рис. 3. Электронмикрофотография частиц мыльного загустителя в алюминиевой смазке.

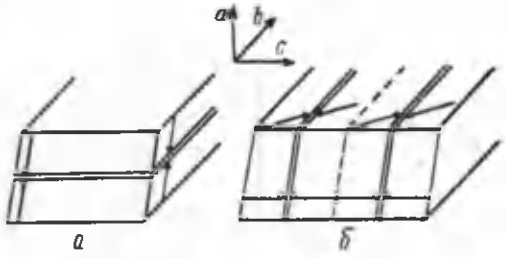


Рис. 4. Схема расположения молекул мыла в мыльных волокнах [11].

а — ранние представления; *б* — современные данные.

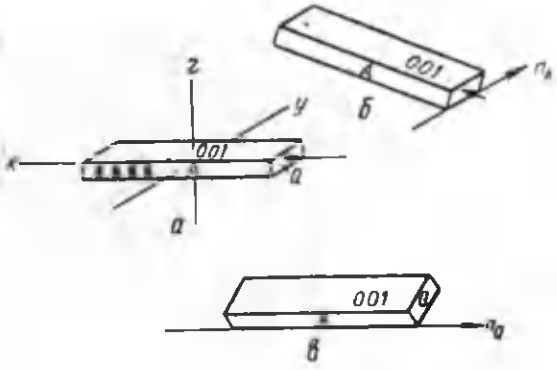


Рис. 5. Схема ориентации кристаллитов гидратированного стеарата кальция по отношению к поверхности смазки [110].

к нему, как предполагалось ранее. Этим и объясняется заметная тенденция к расслаиванию волокон вдоль оси волокна, приблизительно перпендикулярно поперечному сечению волокна (рис. 4). Расслаивание лучше всего можно наблюдать на чистых натриевых мылах».

Шульце [94] соглашается с тем, что молекулы в кристаллическом мыле и консистентных смазках расположены парами, при этом карбоксильные группы молекул в волокне направлены внутрь волокна, а углеводородная часть наружу.

М. Волд [110], изучая ориентацию мыльных кристаллитов в системе стеарат кальция — масло, выдвинула предположение о том, что кристаллиты мыла ориентируются в смазке так, что их большие плоские поверхности (плоскость 001) располагаются параллельно поверхности смазки (рис. 5, *а*). Молекула стеарата кальция располагается перпендикулярно к плоскости 001 кристаллита мыла. М. Волд считает, что в большинстве случаев кристаллиты мыла изменяют свою предпочтительную ориентацию (параллельно поверхности смазки), поворачиваясь вокруг оси n_A (рис. 5, *б*), а не n_Q (рис 5, *в*). Такая ориентация кристаллитов кальциевого мыла соответствует их неудовлетворительной способности сопротивляться усилиям сдвига, что полностью объясняет различия в механической стабильности кальциевых и натриевых смазок.

7. СТРОЕНИЕ ВОЛОКОН МЫЛ И ХАРАКТЕР СТРУКТУРНОГО КАРКАСА СМАЗОК

Методы, основанные на использовании оптического микроскопа (наблюдения в темном поле зрения или в поляризованном свете), и особенно электронмикроскопический метод наиболее пригодны для изучения строения мыльных волокон консистентных смазок.

Методика подготовки смазок к исследованию, используемая большинством ученых, описана Фаррингтоном [29]. Она заключается в вымывании масла из образца смазки, нанесенного на коллодиевую пленку, с помощью петролейного эфира. В некоторых неопубликованных работах использовался метод, предложенный Кистлером [59а], позволяющий извлекать мыльные волокна для исследования в неизменном виде. Этот метод основан на замещении дисперсионной среды в гелях легкслетучей жидкостью. Например, в консистентной смазке для замены масла может быть использован петролейный эфир, а для вытеснения петролейного эфира может быть в свою очередь использован пропан.

На рис. 6 показаны приблизительные размеры различных мыльных волокон в сравнении с микроорганизмами. Описывая мыльные волокна, представленные на рис. 6, Фаррингтон [29] утверждает, что для волокнистых консистентных смазок характерны волокна, в 10 раз более длинные, чем самое длинное из наблюдаемых волокон. Некоторые смазки на литиевых и натриевых мылах, так же как и кальциевые и алюминиевые консистентные смазки, содержат волокна или мицеллы мыла шириной или диаметром 0,2 μ и менее. Для того чтобы лучше представить размер волокон, приведенных на рис. 1—3, следует иметь в виду, что ширина волокон на рис. 1 приблизительно равна одной десятитысячной миллиметра.

На рис. 2, *в* и *г* можно видеть, что волокна обычных кальциевых консистентных смазок и некоторых литиевых смазок скручены. Волокна, образованные мылами других типов, имеют вид стержней или лент, как это показано на рис. 1, *в* и 2, *а*. На большинстве микрофотографий хорошо видно беспорядочное расположение волокон. В некоторых случаях они кажутся переплетенными или сросшимися друг с другом (рис. 1, *б* и 2, *а*). На рис. 3 показана структура алюминиевого мыла с очень короткими волокнами, плохо различимая в электронном микроскопе.

Броун и сотрудники [17] считали, что волокна в консистентных смазках ориентированы и что эта ориентация связана с деформированием смазочного

материала. Этот факт был подтвержден при наблюдении в поляризованном свете структуры консистентной смазки, нанесенной на предметное стекло микроскопа. После вымывания из смазки масла (погружением предметного стекла в стаканчик с лигроином) и высушивания оставшийся мыльный скелет смазки обладал таким же двойным лучепреломлением, как исходная консистентная смазка. Однако, когда образец той же консистентной смазки был обработан лигроином при интенсивном встряхивании суспензии для полного диспергирования волокон и несколько капель этой суспензии высушено на предметном стекле, двойное лучепреломление не было обнаружено. Легкость ориентации мелких волокон по отношению к общему структурному каркасу отмечалась Галлеем с сотрудниками [43], которые считали, что самого нанесения смазки на предметное стекло, даже при аккуратном извлечении смазки из тары, достаточно, чтобы вызвать ориентацию волокон.

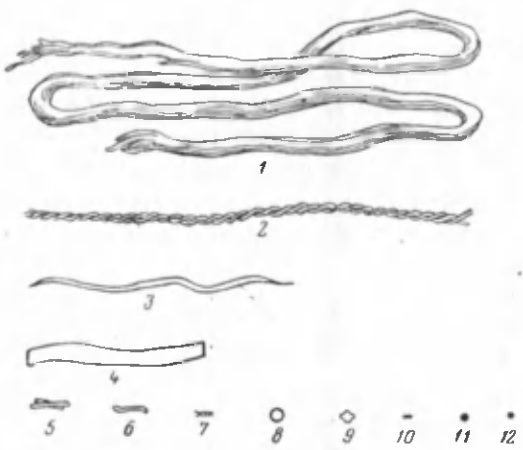


Рис. 6. Относительные размеры частиц дисперсной фазы консистентных смазок и микроорганизмов [29].

1—длинноволокнистая натриевая смазка, 1 × 100 *μ*; *2* — средневолокнистая литиевая смазка, 0,2 × 25 *μ*; *3* — бацилла возвратного тифа, 0,35 × 15 *μ*; *4* — бацилла сибирской язвы, 1,1 × 7 *μ*; *5* — коротковолокнистая литиевая смазка, 0,2 × 2 *μ*; *6* — коротковолокнистая натриевая смазка, 0,15 × 1,5 *μ*; *7* — кальциевая смазка, 0,1 × 1 *μ*; *8* — стафиллококк, диаметр 0,8 *μ*; *9*— органофильный бентонит, 0,1 × 0,5 *μ*; *10* — вирус табачной мозаики, 0,015 × 0,27 *μ*; *11* — алюминиевая смазка, диаметр 0,1 *μ*; *12* — вирус полиомиелита, диаметр 0,012 *μ* [29].

Броун и сотрудники [17], привлекшие внимание исследователей к изучению ориентации волокон, исследовали литиевые консистентные смазки. Изучая аналогичные системы, Броунинг [18] обнаружил в них упорядоченную гелеобразную структуру, ориентация которой определялась положением открытых поверхностей при охлаждении расплавленной смазки. Эта работа проводилась по методу экстрагирования масла из смазки при помощи гексана с последующей заменой растворителя маслом или другой смазочной жидкостью. Образцы алюминиевых и литиевых консистентных смазок, вырезанные в виде кубиков, помещали в гексан. После удаления масла они сохраняли свою геометрическую форму, если система не подвергалась энергичному встряхиванию. Сохранение жесткости системы создавало впечатление, что волокна в структурном каркасе смазки взаимно переплетены.

Броунинг обнаружил упорядоченную структуру только в литиевых консистентных смазках, хотя им были изучены также алюминиевые, кальциевые и натриевые консистентные смазки. Это объяснялось тем, что литиевые смазки по структуре представляют собой гели, состоящие из волокон, расположенных слоями. Волокна, расположенные наклонно к плоскости слоя, насчитываются единицами или полностью отсутствуют. Предпочтительная ориентация волокон внутри самой плоскости не наблюдается. Можно было ожидать, что интенсивность диффракции рентгеновских лучей в образцах с такой волокнистой структурой в направлении, параллельном и перпендикулярном к плоскостям расположения волокон, будет различной. Проведенные исследования показали, однако, что рентгенограммы в обоих случаях получаются идентичными. Исходя из этого, Броунинг высказал предположение, что расположение волокон в этом случае таково, что рентгеновские лучи всегда проходят через беспорядочную систему кристаллитов мыла.

М. Волд [110] задалась целью установить, имеет ли место упорядоченная ориентация мыльных волокон в товарных консистентных смазках

и различаются ли они в этом отношении. Для исследования были выбраны три кальциевых, две натриевых и одна литиевая консистентные смазки. Небольшие порции исследуемой смазки осторожно вмазывали в специальную чашку и плотно утрамбовывали шпателем для удаления пузырьков воздуха. Чашку опрокидывали на стеклянную пластинку и смазку растирали по ней при поступательном перемещении чашки вдоль поверхности пластинки.

Для шести образцов консистентных смазок было установлено заметное различие в характере изменения интенсивности *дифракционных линий* в зависимости от угла наклона поверхности образца смазки к рентгеновскому лучу или, что то же самое, в степени ориентации волокон, как это представлено на рис. 7. Очевидно, что мыльные волокна в одной из натриевых и в одной из кальциевых консистентных смазок совершенно не были ориентированы в результате предварительной обработки (кривые *1* и *5*). Несмотря на это, частички графита в кальциевой смазке (образец 1) были сильно ориентированы (кривая *4*). Для двух других образцов кальциевых консистентных смазок, одного образца натриевой смазки и одного образца литиевой смазки после обработки по описанной выше методике была отмечена различная степень ориентации волокон мыла.

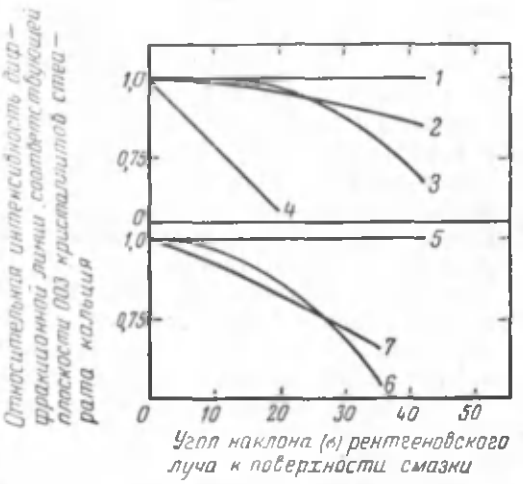


Рис. 7. Ориентация частиц загустителя в некоторых товарных консистентных смазках по данным рентгеноструктурного анализа.

1, *2* и *3* — разные образцы кальциевых смазок; *4* — образец кальциевой смазки *1* с добавкой графита (дифракционная линия 001); *5* и *6* — разные образцы натриевых смазок; *7* — литиевая смазка.

М. Волд [110] не могла определенно указать причины, почему не у всех исследовавшихся консистентных смазок волокна мыла ориентировались при энергичном растирании смазки по поверхности стекла. Схема, приведенная на рис. 8, дает возможное объяснение того, каким образом мыльные волокна перемещаются при деформациях смазки. На этом рисунке схема *а* соответствует средней ориентации волокон до деформации, *б* и *в* — после деформации. Приведенная схема относится только к одной плоскости сечения образца смазки. При деформации консистентной смазки в объеме характер изменения расположения волокон может быть и иным.

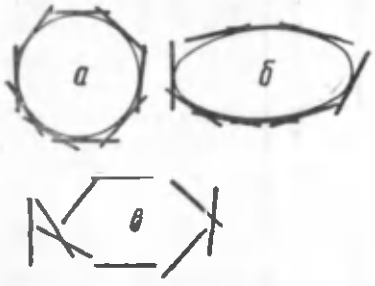


Рис. 8. Схема ориентации мыльных волокон в консистентной смазке при деформации.

Согласно Галлею и сотрудникам [43] мыльные волокна в натриевых консистентных смазках обладают гибкостью благодаря их свободной ориентации по отношению друг к другу.

Механическое разрушение мыльных консистентных смазок, как было показано Муром и Краватом [78], объясняется уменьшением отношения длины волокон загустителя к диаметру. Большинство мыльных волокон *не выдерживает продолжительного изгиба*. Идеальной консистентной смазкой в этом смысле будет такая, в которой прочность волокон превосходит любые напряжения, встречающиеся при эксплуатации. Некоторые типы

волокон под действием сдвигающих усилий, как было установлено названными выше исследователями [78], расщепляются по длине на волокна меньшего диаметра.

Системы, рассматривавшиеся нами до сих пор, были получены на мылах кислот жирного ряда с числом углеродных атомов не ниже 12. При применении загустителей, которые в дальнейшем будут называться «комплексными мылами», структура волокон может отличаться от описанной в предыдущих параграфах, но на полученных недавно микрофотографиях волокон комплексных бариевых и комплексных стронциевых мыл, представленных на рис. 2, *а* и *б*, видно, что они подобны нормальным мыльным волокнам.

Из только что описанных работ следует, что бо́льшая часть мыла в консистентных смазках присутствует в виде волокнистых кристаллитов. Однако в этих работах не изучена вторичная структура, образующаяся из первичных кристаллитов мыла. Волд и сотрудники [108] пытались изучить вторичную структуру в гелях водный стеарат кальция — цетан. Ими при помощи электронного микроскопа были исследованы тонкие срезы таких гелей. Образец геля замораживали, после чего срезы нужной толщины получали с помощью микротома. Срезы смазки, отделенные от лезвия микротома в холодной воде, собирали на сетке, покрытой коллодием. Цетан удалялся путем испарения в вакууме. Перед исследованием срезы напыляли хромом.

Было найдено, что исследуемые гели имеют неоднородную сетчатую структуру. При этом были сделаны следующие выводы: «Установлено, что в системе водный стеарат кальция — цетан первичные частицы мыла не имеют кристаллического волокнистого характера, а образуют маленькие зерна неправильной формы, которые собираются в комки, связанные с нитевидными агрегатами, образующими неоднородную сетчатую структуру. Комки имеют большие размеры и плотность. Нитевидной структурой в системах с низким пределом текучести или синерезирующих можно пренебречь».

Рассмотрение электронмикрофотографий упомянутых выше систем — свежеприготовленных и выдержанных в течение некоторого времени — показывает, что в последнем случае происходит рекристаллизация мыл, и сетчатая структура в значительной мере разрушается.

Другой способ, описываемый Аркипом и Синглетерри [5], дает новые возможности изучения структуры консистентных смазок. Он заключается в определении среднего объема мыльных мицелл в неводных растворителях с помощью флуоресцирующего красителя, адсорбируемого на мицеллах. Критическая концентрация мыла, необходимая для начала образования мицелл, может быть установлена путем экстраполяции кривой зависимости интенсивности флуоресценции от концентрации мыла.

Из изложенных фактов могут быть сделаны некоторые заключения относительно взаимного расположения и формы мыльных волокон в консистентных смазках.

Несмотря на то, что волокна в некоторых консистентных смазках могут ориентироваться, это, очевидно, не является характерным для всех типов смазочных материалов, загущенных мылами.

Форма волокон в консистентных смазках зависит от состава мыла, используемого минерального масла и способа их получения. Можно ожидать, что наиболее механически стабильны волокна с большим отношением длины к диаметру. В то же время волокна, наиболее прочно связывающие масло, должны иметь, по-видимому, минимальные размеры. Поэтому желательно, чтобы структура консистентных смазок была образована двумя описанными типами волокон; один из них будет обеспечивать стабильность механических свойств смазок, другой — хорошее связывание дисперсионной среды.

8. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИЛЫ

Загущающая способность некоторых волокон или агрегатов, образующих дисперсную фазу смазок, может зависеть от их геометрических размеров. Несомненно, однако, что межмолекулярные силы или связи также играют важную роль.

Сказанное хорошо иллюстрируется результатами работ Дина [23] по изучению структуры алюминиевых мыл. Общий вывод, сделанный им, сводится к тому, что отсутствие кристалличности, восприимчивости к пластификаторам и высокая вязкость при температурах выше точки размягчения указывают на то, что алюминиевые мыла представляют полимерные вещества. Шеффер [95] утверждает, что алюминиевые мыла высших жирных кислот являются полимерами молекулярного веса от 60 000 до 900 000. Предположения о возможном расположении молекул в подобных полимерах высказывались различными исследователями [23, 45, 73].

При обосновании характера расположения молекул учитывалось, что координационное число алюминия равно четырем или шести. Поэтому

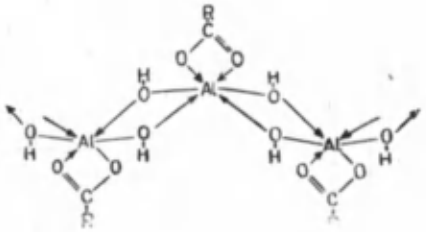


Рис. 9. Структура однозамещенного алюминиевого мыла [23].

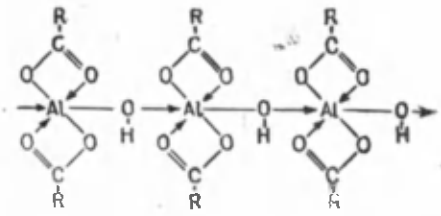


Рис. 10. Структура дизамещенного алюминиевого мыла [23].

он может связывать дополнительное количество атомов сверх тех, взаимодействие с которыми обусловлено его главными валентностями. Координационные связи являются достаточно прочными для агрегирования отдельных молекул алюминиевого мыла. Предполагаемая структура моно- и дизамещенных алюминиевых мыл представлена на рис. 9 и 10.

На этих рисунках главные валентности обозначены прямыми линиями, а координационные связи — стрелками. Эти цепи, которые достигают значительной длины, могут заканчиваться молекулой жирной кислоты, дизамещенного алюминиевого мыла или других координируемых соединений. Несмотря на то, что такие цепи напоминают линейные полимеры, они не имеют углерод-углеродных связей и, следовательно, могут легче разрушаться или вновь соединяться, чем линейные полимеры.

В одной и той же цепи могут содержаться моно- и дизамещенные алюминиевые мыла, так как в товарные алюминиевые мыла входят их смеси. Кроме того, в мылах может присутствовать свободная окись алюминия. Молекулы гидроокиси алюминия могут служить связующими звеньями между тремя или четырьмя цепями и содействовать, таким образом, образованию более сложных структур.

Дополнительные возможности, упомянутые Дином [23], заключаются в том, что поперечные координационные связи могут возникать между атомами алюминия и кислорода в группе COOH, а также за счет водородных связей. Образование и стабильность цепей алюминиевого мыла могут усиливаться под влиянием сил Ван-дер-Ваальса, действующих между жирнокислотными радикалами.

Кристаллическая структура мыла в кальциевых консистентных смазках, предложенная Бонером [13], показана на рис. 11. Возможные координационные связи обозначены стрелками.

Тип связей, определяющий структуру гелей стеарат натрия — цетан, был предположительно указан Дошером и Волдом [25]. Эти исследователи

нашли, что вода стабилизирует такие структуры независимо от их характера (кристаллического, жидко-кристаллического или промежуточного). Ими было выдвинуто предположение о том, что способность воды образовывать комплексы или агрегаты в подобных системах может быть объяснена ее способностью создавать водородные или гидроксильные мостики с другими полярными группами.

Хотя лишь некоторые исследователи учитывали влияние межмолекулярных сил на стабилизацию структуры консистентных смазок, эти связи, по всей вероятности, имеют такое же важное значение для образования стабильных смазок, как расположение и форма волокон. Этот факт свидетельствует о желательности применения загустителей, способных к установлению координационных связей между молекулами.

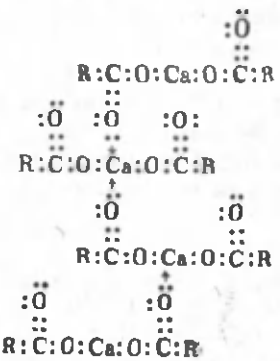


Рис. 11. Вероятная структура кристаллической решетки кальциевого мыла.

Представляет интерес гипотеза Кистлера [59а], который считает, что сила связи между частицами загустителей в гелях зависит от молекулярного веса частиц дисперсной фазы. Большая прочность силикагелей объясняется их структурой, образованной за счет главных валентностей. Однако Кистлер не смог доказать существования связей, образованных главными валентностями, между большими молекулами, подобными молекулам целлюлозы. В этом случае длина мицелл, по-видимому, достаточно велика для их переплетения и придания прочности всей системе, несмотря на слабость вторичных связей между мицеллами. Мыльные молекулы являются промежуточными по молекулярному весу между молекулами силикагеля и целлюлозы. Поэтому возможность увеличения прочности структуры под влиянием главных валентных связей в консистентных смазках больше чем в гелях, загущенных целлюлозой.

9. СОСТОЯНИЕ МАСЛА В КОНСИСТЕНТНЫХ СМАЗКАХ

Тот факт, что структура мыльных консистентных смазок образована волокнистыми кристаллитами, еще не объясняет, почему небольшое количество загустителя способно удерживать большое количество жидкой фазы в смазке. Ниже будет сделана попытка высказать некоторые соображения о состоянии масла (или другой смазочной жидкости) в консистентных смазках.

Недавний обзор Бонди и сотрудников [11] подтвердил гипотезу о том, что масло удерживается внутри клубков мыльных волокон или в ячейках решетки, образуемой небольшими мыльными волокнами, капиллярными силами. Другие исследователи [62, 71, 76] считают, что связывание растворителя в геле происходит: 1) путем непосредственного соединения или поглощения молекул растворителей или групп таких молекул взаимодействующими с ними активными группами молекул загустителя; 2) вследствие проникновения свободных молекул растворителя в промежутки структурного каркаса, образуемого дисперсной фазой. При этом снижаются напряжения, существующие в структурной решетке.

Можно предполагать, что смазочная жидкость удерживается в консистентных смазках под влиянием обоих факторов. Проникновение молекул растворителя в ячейки структурного каркаса может служить причиной набухания мыльных волокон. Броунинг [18] считает, что способность консистентной смазки удерживать масло обусловлена поверхностными силами волокон мыла, распространяющими свое действие через много слоев молекул масла, а не набуханием волокон.

Для прочного связывания масла кристаллитами мыла может потребоваться третий компонент. Галлеем и сотрудниками [42] было установлено, что натриевое мыло легче смачивается минеральным маслом, если поверхность мыла вначале была смочена глицерином. Стеарат кальция плохо смачивается как минеральным маслом, так и водой. Согласно Галлею и Пудингтону [39], если стеарат кальция предварительно слегка смочить водой так, чтобы поверхность его была на вид сухой, то масло начинает смачивать такую поверхность. Установлено также, что глицерин и жирные кислоты обладают аналогичными свойствами.

По данным Кливенса [60], полярные молекулы после растворения ориентируются так же, как и мыльные молекулы, при этом их углеводородные цепи располагаются параллельно цепям молекул мыла. Исходя из этого, Кливенс считает, что можно приготовить набухшую мицеллу мыла, предварительно обработав ее полярными соединениями (например, высшим спиртом). После этого растворяющая сила мицеллы мыла по отношению к углеводородам возрастет. Хотя в этом случае рассматривается растворимость, механизм этого явления подобен взаимодействию минерального масла с мыльными волокнами, которые вначале абсорбировали некоторое количество полярных соединений.

Лоуренс [63] нашел, что углеводородные цепи мыльной решетки при поглощении масла раздвигаются. Шульц [94] на основании последних работ указывает, что масло между концевыми метильными группами молекул мыла теряет подвижность в двух направлениях.

Теория связывания масла в структурной решетке мыльных консистентных смазок дает возможность понять механизм выделения смазочной жидкости из смазок. Согласно Бонди и сотрудникам [10], при самопроизвольном сжатии структуры геля масло выдавливается из системы — происходит «синерезис». В этом случае силы притяжения кристаллитов мыла друг к другу доминируют над притяжением их к маслу. В предельном случае смазка превратится в комки мыла, плавающие в чистом масле.

Кроме синерезиса, может происходить «потение» — утечка масла из консистентной смазки, связанная с несовершенством структуры. Мак Леннан и сотрудники [76] утверждают, что выделение масла усиливается при снижении концентрации мыла, следовательно, в более мягких сортах консистентных смазок опасность выделения масла увеличивается.

Многие авторы не делают различия между потением и синерезисом. Однако процесс вытекания масла из пористого мыльного структурного скелета (полученного вначале Броунингом [18], а позже Петерсоном и Бонди [83]) отличается от выделения масла, связанного со сжатием мыльной структуры. Последние авторы сообщают, что при удалении масла из консистентной смазки ее объем уменьшается всего на 2%.

Согласно Мак Леннану с сотрудниками [76], силы, удерживающие жидкость в структурной решетке консистентной смазки, могут быть преодолены различными способами, например, при увеличении температуры или давления. Однако некоторая часть масла удерживается более прочно, чем основная его масса. Это было показано Гершелем [50] и Фаррингтоном и Хемфри [32], которые установили, что относительное количество удаляемого из смазки масла при постепенном увеличении давления снижается, несмотря на то, что общее количество удаленного масла увеличивается. Высказывалось предположение [66], что внешнее давление, требующееся для отпрессовывания масла, эквивалентно напряжениям структурного каркаса, которые снимаются присутствующей в смазке жидкостью. Количество масла, удерживающееся вследствие проникновения в мицеллы мыла и связанное адсорбционными силами на волокнах загустителя, может быть определено путем измерения количества масла, отделяемого из смазки под давлением и при обработке растворителями, например, четыреххлористым углеродом.

Некоторые исследователи [76] утверждают: «Синерезис в консистентных смазках может быть объяснен с помощью простой механической гипотезы, согласно которой вытеснение масла из капиллярных полостей происходит или самопроизвольно или вследствие наличия внутренних напряжений в структурном каркасе».

Отношение поверхности к объему волокон или кристаллитов, образующих структуру, способную удерживать большое количество масла или других смазывающих жидкостей, согласно утверждению Эванса [27], должно быть достаточно большим. Это согласуется с наблюдениями Петерсона и Бонди [89], установившими, что удельная поверхность пористого мыльного скелета смазки после удаления из нее масла, определенная по методу адсорбции азота, приблизительно равна 80 $м^2$ на 1 *г*.

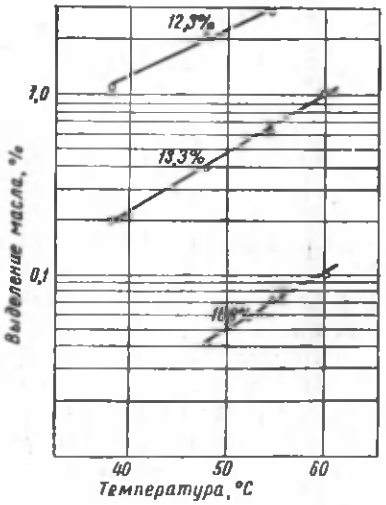


Рис. 12. Влияние температуры и концентрации мыла на коллоидную стабильность консистентных смазок [76].

М. Волд и Р. Волд [109] нашли, что при отпрессовывании дисперсионной среды из системы стеарат кальция — цетан скорость отделения и общее количество отпрессованной жидкости зависят не только от общего содержания мыла, но и от присутствия третьих компонентов, например, воды. Установлено, что если в системе стеарат кальция — цетан на один моль мыла приходится один моль воды, то стабильность системы будет максимальной. Однако при использовании в качестве стабилизаторов подобных систем метанола или стеариновой кислоты максимальная стабильность системы не соответствует какому-либо определенному молярному соотношению стабилизатора и загустителя.

Эти авторы [109] утверждают: «Выпотевание жидкости из смазки в эксплуатационных условиях может рассматриваться как фильтрация ее через слой с непрерывно уменьшающейся пористостью. Можно предполагать, что пористость смазок зависит от способа их приготовления. Соединения, образующие комплексы с ионами кальция (вода, спирты, амины, гликоли, жирные кислоты и т. п.), могут ограничивать рост кристаллов полностью или в некоторых направлениях, что приводит к образованию сильно вытянутых частиц».

Зависимость отделения масла из консистентных смазок от температуры и концентрации загустителя представлена на рис. 12.

На основании приведенных выше данных можно установить, что механизм связывания смазочной жидкости в большинстве консистентных смазок сводится к следующему. Поскольку в смазках всегда содержатся стабилизаторы структуры, можно полагать, что эти присадки прежде всего взаимодействуют с мыльными волокнами. То же самое, по-видимому, справедливо для некоторых немыльных загустителей (см. гл. 17, пп. 2, 25, 45 и 46). Масло удерживается углеводородными цепями мыльных молекул, связанных с молекулами стабилизаторов структуры.

10. ВЛИЯНИЕ КАТИОНА МЫЛА НА СТРУКТУРУ СМАЗОК

Не все мыла при диспергировании в минеральном масле образуют структурный каркас. Это может быть связано с природой либо катиона (т. е. иона металла), либо аниона (радикала жирной кислоты), входящих в состав мыла. Мыла, применяемые для производства консистентных сма-

зок, подбирались в основном эмпирическим путем. Теоретические основы подбора мыл для каждого случая получения смазок до сих пор отсутствуют.

М. Волд и сотрудники [105] установили, что между мылами с различными катионами так мало общего, что различные типы мыльных консистентных смазок должны рассматриваться отдельно.

Лоуренс [63] на основании исследования ряда мыл пришел к выводу, что гелеобразующей способностью в масляных растворах обладают только те мыла, которые при нагревании образуют промежуточные пластичные формы, а при более высокой температуре — изотропный расплав.

Мозес и Пуддингтон наблюдали увеличение температуры, соответствующей минимуму тиксотропии и вязкости консистентных смазок, загущенных различными мылами, в последовательности: стеараты алюминия, кальция, натрия и лития, т. е. в направлении увеличения электроположительности иона металла, входящего в состав мыла.

Другая группа исследователей [102] считает, что увеличение валентности катиона мыла снижает температуру каплепадения, продолжительность плавления и термическую стабильность консистентных смазок.

Бонером [12] была исследована пригодность для производства консистентных смазок мыл восемнадцати различных металлов. Мыла одновалентных металлов не исследовались. Из изученных мыл структуру в минеральных маслах образовали только алюминиевые, кальциевые, кобальтовые, магниевые, ртутные, никелевые и стронциевые мыла.

Для производства консистентных смазок в основном применяются мыла алюминиевые, бариевые, кальциевые, свинцовые, литиевые, магниевые, натриевые, стронциевые и цинковые. По наблюдениям Лоуренса [63], свинцовые и цинковые мыла обладают незначительной способностью загущать смазочные масла. Это может быть связано со слишком быстрой кристаллизацией мыл, вследствие чего структура консистентной смазки не успевает образоваться.

В некоторых консистентных смазках в качестве загустителей применяются смеси мыл. Небольшие количества другого мыла часто не предназначаются для образования структуры смазки, а играют роль присадок, улучшающих свойства смазок. По мнению М. Волд и ее сотрудников [106], несмотря на то, что мыла смешанного основания при высоких температурах, когда они находятся в мезоморфных формах, способны растворяться друг в друге, при охлаждении эти мыла кристаллизуются отдельно. Натриевое мыло, легко кристаллизующееся при резком охлаждении смеси до комнатной температуры, индуцирует кристаллизацию кальциевого мыла, которая при резком охлаждении горячего расплава обычно бывает затруднена. Поэтому незначительные количества второго мыла могут рассматриваться здесь как присадка, оказывающая влияние на кристаллизацию основного загустителя, но сама не являющаяся загустителем.

11. ВЛИЯНИЕ ЖИРНОКИСЛОТНОГО РАДИКАЛА МЫЛА НА СТРУКТУРУ СМАЗОК

Большинство мыл или солей, применяющихся для загущения смазочных масел, являются гетерополярными: силы, удерживающие молекулу в структурной решетке, определяются сильными полярными связями между металл-карбоксильными группами и более слабыми силами Ван-дер-Ваальса, действующими вдоль углеводородных цепей. Растворимость или диспергируемость мыла в неполярных жидкостях в большой мере зависит от свойств этих углеводородных цепей.

Мыла, применяющиеся в качестве загустителей консистентных смазок, почти всегда диспергируются термически. Лоуренс [63] дал возможное объяснение процесса образования и природы таких дисперсных систем. При нагревании смеси мыла и масла последнее может проникать только между углеводородными цепями кристаллов мыла. Изотропный раствор

мыла в масле может образоваться лишь при температуре, достаточно высокой для термического разрушения связей, обусловливаемых полярными группами молекул мыла. Эта температура может быть несколько ниже истинной температуры плавления мыла вследствие теплового движения углеводородных цепей, облегчающего разрушение связей между полярными группами. Сила взаимодействия между полярными группами уменьшается с увеличением длины углеводородной цепи мыла. Однако температура, требующаяся для возбуждения тепловых колебаний цепей, возрастает с увеличением длины цепи. В результате действия этих противоположных факторов температура плавления в гомологических рядах мыл по мере увеличения длины углеводородной цепи вначале падает, а затем снова медленно увеличивается.

Большинство мыльно-масляных смесей для диспергирования загустителя нагревают не до температур плавления мыл, а до температур, пропорциональных температурам плавления мыл. Следует также иметь в виду, что в присутствии примесей или присадок эта температура изменяется.

Хотя утверждение Брукса [16] о том, что растворимость мыл быстро возрастает с увеличением молекулярного веса применяемых жирных кислот, очевидно, соответствует действительности, это не говорит о том, что жирные кислоты наибольшего молекулярного веса наиболее пригодны для производства консистентных смазок. Олд и сотрудники [7] считают, что для производства консистентных смазок следует использовать только жирные кислоты или глицериды с длиной цепи от C_{16} до C_{18}. По их мнению, глицериды кислот с длиной цепи менее C_{16} образуют гели с маслом или при очень высокой температуре или вследствие низкой растворимости мыла в масле гелеобразование вообще не начинается. Мыла жирных кислот с длиной цепи более C_{18} настолько растворимы в масле, что это препятствует их надежной рекристаллизации из раствора. Поскольку нами рассматриваются самые различные консистентные смазки, следует отметить, что для их производства успешно применяются жирные кислоты, отличные от упомянутых выше.

Мардлес и Кларк [67], изучая поведение различных мыл пальмитиновой и стеариновой кислот в углеводородах, нашли, что пальмитаты имеют более высокую способность к набуханию по сравнению со стеаратами.

Было отмечено, что прочность гелей мыла в минеральных маслах пропорциональна твердости применяемого мыла [63]. Это согласуется с общими наблюдениями над мылами ненасыщенных жирных кислот, которые имеют меньшую загущающую способность по сравнению с мылами насыщенных кислот того же основания. Имеются экспериментальные данные [63], свидетельствующие о том, что при увеличении насыщенности применяемого жира повышаются термическая стабильность, температура каплепадения и продолжительность расплавления консистентных смазок.

Таблица 2

Влияние непредельности жира на температуру каплепадения консистентных смазок [102]

Жир	Иодное число	Температура каплепадения, °С	
		кальциевая смазка	натриевая смазка
Саломас	74,1	98	—
Сало говяжье	56	—	148
Хлопковое масло	127,7	75	125
Льняное масло	213,7	71	103

Изучение мыл различных металлов подтверждает влияние радикала жирной кислоты на структуру и свойства консистентных смазок. Из табл. 2 видно, что температура каплепадения как кальциевых, так и патриевых консистентных смазок уменьшается по мере увеличения иодного числа жира, применяемого для производства соответствующих мыл [102]. При изучении систем натриевое мыло — органический растворитель было установлено, что время осаждения геля и синерезис уменьшаются в следующем порядке: олеат, стеарат, пальмитат натрия. Мозес и Пуддингтон установили, что в консистентных смазках, загущенных смесями стеарата и олеата натрия, коэффициент тиксотропности увеличивается с повышением содержания олеата [82а].

Лукенбах и Мейер [65] для загущения минеральных масел приготовили **литиевые мыла** жирных кислот (90%-ной чистоты) с длиной цепи от C_8 до C_{22}. Несмотря на то, что полученные ими смазки имели наибольшую температуру плавления при применении мыл низкомолекулярных кислот, такие смазки имели низкую коллоидную стабильность. Было установлено, что литиевые мыла жирных кислот с длиной цепи C_8 и C_{10} вследствие низкой растворимости в минеральных маслах не образуют гелей и, следовательно, непригодны для получения консистентных смазок. Смазки, полученные на пальмитате или стеарате лития, обладают большей механической стабильностью по сравнению со смазками на мылах других жирных кислот.

Галлей и Пуддингтон [37] сообщают о проведенном ими омылении масляных растворов капроновой и масляной кислоты гидроокисью натрия в безводной среде, в результате которого были получены суспензии мыла с гладкой текстурой.

При исследовании алюминиевых мыл, из которых предварительно была экстрагирована свободная кислота, было найдено, что эти мыла в порядке уменьшения диспергируемости в изооктане располагаются следующим образом: нафтенаты, олеаты, лаураты и стеараты. Нафтенаты образуют растворы, близкие к истинным; набухание же стеаратов алюминия ничтожно.

Общепринятая практика получения консистентных смазок базируется на использовании омыляемых продуктов (жиры, жирные кислоты), которые состоят из смесей индивидуальных жирных кислот неодинакового молекулярного веса и длины цепи. При этом образуются волокна мыл, имеющие различные размеры и форму, что обеспечивает большую стабильность консистентных смазок.

12. ВЛИЯНИЕ МАСЛА НА СТРУКТУРУ СМАЗОК

Как правило, смазочные масла характеризуют физическими параметрами, которые зависят от химического состава масла. Опыт показал, что химический состав масла оказывает значительное влияние на процесс производства и качество консистентных смазок. Однако нельзя распространять эти закономерности, полученные для одной смазки, на все типы мыльных смазок. Поэтому следует рассматривать влияние качества минерального масла применительно к характерным типам консистентных смазок.

Влияние масла на структуру алюминиевых консистентных смазок признано всеми [23, 64]. При использовании парафинистых масел образуются высокопрочные смазочные материалы. Менее прочные гели (в убывающем порядке) получаются при использовании масел из мидконтинентских нефтей, из нефтей побережья Мексиканского залива и масел нафтенового и асфальтового оснований. Гладкость текстуры алюминиевых консистентных смазок обычно увеличивается с повышением вязкости масел данного типа.

Некоторые авторы [23, 36, 38] характеризуют масла с низким индексом вязкости как полярные, а масла с высоким индексом вязкости как неполярные. Если это соответствует действительности, то полярные компоненты, содержащиеся в масле, путем отдачи электрона могут задерживать рост и агрегирование полимерных цепей. Это ухудшает загущающие свой-

ства мыла. При использовании полярных масел получаются более мягкие и гладкие консистентные смазки по сравнению со смазками на высокоочищенных маслах.

Как было установлено Мак Бэном и сотрудниками [71], парафиновые соединения, подобные *н*-гептану, могут быть отделены от дилаурата алюминия легче, чем алициклические углеводороды, как, например, циклогексан. Это указывает на то, что углеводороды циклического строения обладают большим сродством к алюминиевым мылам, чем соединения с прямой цепью. Дин [23] предположил, что вследствие этого пересыщение растворов алюминиевого мыла в парафинистых маслах может наступать при охлаждении скорее, чем в маслах нафтенового типа. В первом случае размеры кристаллитов мыла уменьшаются, а их количество увеличивается, что приводит к образованию более твердых и хрупких смазок. Поскольку в маслах нафтенового типа образование кристаллитов происходит медленнее, они будут иметь большие размеры, и поэтому конечная структура смазки будет более мягкой и менее хрупкой.

Бонером [14] были приготовлены опытные образцы алюминиевых консистентных смазок на 26 различных маслах. На масле, содержащем примерно 22% ароматических углеводородов, была получена наиболее мягкая смазка; в то же время смазка на масле, содержащем 3% ароматических углеводородов, была наиболее твердой.

Дин [23] предполагал также, что за счет большей свободы перемещения частиц мыла в маловязких маслах они будут образовывать более крупные мыльные агрегаты с увеличенным отношением длины к диаметру, что позволяет получить плотные консистентные смазки. Высоковязкие масла, с другой стороны, будут ограничивать движение частиц мыла и препятствовать образованию волокон с большим отношением длины к диаметру, что может приводить к образованию более мягких смазок.

Бонди и соавторы [11] наблюдали при работе с безводным натриевым мылом (в основном 12-оксистеариновой кислоты), что формирование мыльных волокон зависит только от вязкости и очистки масла. Эти же авторы установили, что в маловязких маслах мыло осаждается в виде массы очень маленьких относительно коротких игл. Получающаяся консистентная смазка была мягкой и обладала низкой механической стабильностью. При введении натриевого мыла в вязкие масла образуются более длинные и прочные волокна. Однако при превышении определенной вязкости наблюдается образование не структурированной смазки, а зернистой смеси частиц мыла с маслом.

Петерсон и Бонди [89] сообщают о выделении из консистентной смазки ее неизмененного мыльного скелета. Этот скелет использовался в качестве структурной основы для приготовления консистентных смазок на других маслах. При этих исследованиях было, в частности, найдено, что консистенция повторно полученных смазок зависит от вязкости и очистки применявшегося масла. Так, было установлено, что консистенция смазок увеличивается линейно в зависимости от логарифма вязкости масла и уменьшается при использовании масел менее глубокой очистки.

До тех пор, пока смазочные масла с известным химическим составом не будут доступны в достаточных количествах, трудно делать окончательные выводы о влиянии качества минеральных масел на структуру консистентных смазок.

13. ВЛИЯНИЕ ТРЕТЬЕГО КОМПОНЕНТА НА СТРУКТУРУ СМАЗОК

Хотя мыла и минеральные масла являются основными компонентами консистентных смазок, в последних почти всегда присутствуют другие ингредиенты, часто необходимые для получения удовлетворительной структуры смазки. Попытаемся рассмотреть влияние некоторых из этих

дополнительных компонентов, которые называют обычно присадками, модификаторами структуры или пептизаторами [1]. Присадки, не являющиеся стабилизаторами структуры, рассматриваются в гл. 3. Действие соединений, рассмотренных в нескольких следующих параграфах, проявляется качественно примерно одинаково. Согласно Смиту [97] «Все системы мыла—углеводороды в результате добавки некоторых веществ (вода, жирные кислоты, спирты, глицерин и соединения типа гликолей, фенолы, канифоль и т. д.) изменяют структуру, внешний вид или другие характеристики. Действие этих присадок проявляется в увеличении растворимости мыла и в облегчении его кристаллизации».

М. Волд и Р. Волд [105] указывали, что системы, состоящие из трех компонентов, в отношении фазовых переходов могут быть совершенно отличны от систем, состоящих только из мыла и масла. С другой стороны, присадки могут влиять на изменение температуры фазовых переходов при сохранении фазовых изменений, характерных для исходной мыльно-масляной системы. Иногда присадки могут влиять только на коллоидную структуру дисперсных систем.

Эти исследователи считают, что при добавлении небольших количеств таких присадок, как вода, жирные кислоты, глицерин, фенолы и соединения типа гликолей, фазовые переходы в мылах остаются неизменными, а коллоидная структура значительно изменяется. Наблюдения, проведенные Косвеллом, работавшим совместно с Волд, позволили установить, что, используя присадки, в присутствии которых стеарат кальция в цетане при 150° находится в состоянии относительно жидкого и, по-видимому, изотропного раствора, при резком охлаждении системы можно получить вполне стабильные гели. В то же время с присадками, в присутствии которых при 155° образуются высоковязкие растворы (подобно тому, как это бывает без присадок), получить стабильные гели нельзя. В присутствии присадок, способствующих образованию при высокой температуре мельчайших мицелл мыла, структура смазки обладает наибольшей способностью удерживать масло.

14. ВОДА КАК ТРЕТИЙ КОМПОНЕНТ КОНСИСТЕНТНЫХ СМАЗОК

Часто говорят о безводных консистентных смазках, однако во многих случаях можно усомниться в возможности получения таких смазок. Влага вводится в смазку со щелочами, требующимися при производстве большинства мыл, применяемых для получения консистентных смазок. Вода образуется также в процессе нейтрализации жирных кислот или омыления жиров. В случае использования готовых мыл содержание влаги редко бывает меньше половины или одного процента. Несмотря на то, что большая часть влаги удаляется из смазок в процессе производства, существует возможность образования гидратов мыл, которые разлагаются только в очень жестких условиях.

Трудность получения безводных систем при работе с мылами отмечалась Строссом и Абрамсом [101], которые утверждают: «По литературным данным, фазовые переходы в системах безводный стеарат натрия — углеводороды искажаются, по-видимому, из-за присутствия следов воды». Это положение типично для всех случаев, когда не принимаются особые меры для обезвоживания, например, высушивание в вакууме при высоких температурах.

Присутствие незначительных количеств воды независимо от ее состояния (связанная вода или умышленно добавленная) оказывает решающее влияние на структуру консистентных смазок. Сказанное справедливо для

[1] Термин «пептизатор» широко распространен в Англии для обозначения стабилизатора мыльной структуры (*Прим. ред.*).

всех типов мыльных загустителей. Характер влияния влаги может изменяться: она может оказывать как вредное, так и полезное действие.

Например, в присутствии воды прочность алюминиевых консистентных смазок уменьшается; в некоторых случаях вода их полностью разрушает. Распад смазки происходит в результате гидролиза мыла, вызываемого влагой [41, 64]. Жирные кислоты, полученные при гидролизе мыла, не вступают вновь в реакцию с окисью алюминия, а адсорбируются на кристаллитах мыла, возможно, препятствуя росту полимерных цепей. Некоторые исследователи [23, 45] приписывают действие воды способности гидроксильной группы координироваться с атомом алюминия, причем эта координационная связь, очевидно, достаточно сильна, чтобы разорвать часть полимерных цепей алюминиевого мыла. Несмотря на только что упомянутое вредное действие воды, товарные алюминиевые смазки содержат измеримые количества влаги. Непрерывный процесс производства алюминиевых консистентных смазок осуществляется в полностью герметизированных установках, время нагрева очень коротко. Поэтому незначительное количество хорошо диспергированной влаги обязательно остается в смазке. Олд и сотрудники [7] утверждают, что алюминиевые консистентные смазки, полученные даже при температурах выше 150°, все еще содержат до 0,1% воды.

При производстве кальциевых консистентных смазок термин «связанная» вода употреблялся, вероятно, задолго до того, как была определена действительная роль воды в процессе структурообразования. Замечательной иллюстрацией действия влаги в системах кальциевое мыло — минеральное масло может служить цитированная выше работа Галлея и Пудингтона [39]. Они установили, что стеарат кальция плохо смачивается маслом и почти не смачивается водой. Однако, если налить на поверхность мыла воду, а затем удалить ее, то, несмотря на сухой вид поверхности, ее свойства изменяются. Изменение свойств поверхности стеарата кальция, предварительно смоченного водой, проявляется при нанесении на нее минерального масла, которое в этом случае начинает хорошо смачивать поверхность мыла.

Упомянутые выше исследователи изучали также адсорбцию воды кальциевыми мылами. Образец кальциевого мыла, приготовленный на смеси жирных кислот, экстрагировали петролейным эфиром и высушивали в вакууме при 50° над пятиокисью фосфора. Взвешенные порции сухого мыла помещали затем в эксикатор, где поддерживалась относительная влажность, равная 66%. Поглощение воды мылом в этих условиях после одного, двух и 21 дня составляло соответственно 3,60, 4,05 и 4,24%. В тех же условиях равновесное поглощение воды товарным стеаратом кальция равнялось примерно 2,9%.

Многие исследователи признавали, что при оптимальном соотношении воды и кальциевого мыла в смазках образуется наиболее совершенная структура. Однако Геплер [49], по-видимому, был первым, указавшим на то, что вода и мыло в этом случае находятся в определенных молярных соотношениях. Было установлено, что в смесях олеат кальция — минеральное масло моль кристаллического мыла удерживает 2 моля воды. При этом образуются пластичные непрозрачные гели, подобные товарным консистентным смазкам. Другие исследователи [44, 103] нашли, что пальмитат и стеарат кальция образуют в присутствии воды моногидраты.

По данным Метьюза [70], количество связанной воды достаточно для образования слоя толщиной в одну молекулу между прилежащими слоями полярных концов молекул мыла. Этот мономолекулярный водный слой благоприятствует слиянию мицелл в длинные цепи, образующие структуру геля. М. Волд и Р. Волд [104] считают, что повышение стабильности гелей стеарата кальция в присутствии воды может быть связано с большей степенью кристалличности его моногидрата.

При исследовании гелей стеарат кальция — цетан [108] было наглядно показано, что способность воды воздействовать на стабильность таких систем заключается прежде всего во влиянии ее на коллоидную структуру геля, т. е. на размер, форму, характер и степень ассоциации мельчайших частиц мыла, и в меньшей степени связано с образованием моногидрата стеарата кальция.

Однако при дальнейших исследованиях таких систем Р. Волдом и Смитом [107] и Косвеллом [22] установлено, что с повышением содержания воды до 2,9%, считая на мыло (что стехиометрически соответствует моногидрату), стабильность систем к отпрессовыванию из них жидкости увеличивается. Затем, при дальнейшем добавлении воды, стабильность постепенно уменьшается. Предел текучести таких систем по мере увеличения содержания воды до 1,3%, считая на мыло, также увеличивается.

Из электронмикрофотографий, полученных в связи с проведением этих работ, видно, что система, содержащая 1,17% воды, считая на мыло, имеет наиболее четкую структуру. При отсутствии воды или при увеличении содержания ее до 3,32% структура становится менее совершенной. Эти авторы считают, что вода необходима для улучшения диспергируемости мыла, что способствует образованию совершенной структуры смазки. Возможно, что при одновременном присутствии гидратированных и негидратированных молекул мыла мицелла, содержащая меньшее количество воды по сравнению с требующимся для полной ее гидратации, будет более рыхлой, чем в случае безводных или полностью гидратированных мыл.

Интересные данные были получены при исследовании в электронном микроскопе дисперсных систем кальциевое мыло животного жира — минеральное масло. Бердселл и Фаррингтон [9], а также Спроул и Паттенден [100] показали, что при добавлении воды к таким системам образуются мыльные частицы различного характера — от мельчайших, не имеющих определенной формы агрегатов до извилистых волокон. Деформации сдвига, связанные с перемешиванием консистентных смазок во время их получения, придают волокнам спиральную или скрученную форму.

Распад волокон кальциевой консистентной смазки при дегидратации наблюдался Фаррингтоном [29] и показан на рис. 13.

Некоторые расхождения во взглядах на необходимость присутствия воды для создания структуры натриевых консистентных смазок можно объяснить тем, что различные исследователи не пользовались идентичными мылами или дисперсионными средами. Лоуренс [63] считает присутствие незначительных количеств воды существенным фактором, способствующим образованию натриевых консистентных смазок.

Смит [97] рассматривает воду как стабилизатор, подобный некоторым другим соединениям. Он установил, что добавление стабилизаторов, подобных воде, к системам мыло — минеральное масло, способствует образованию гелей или золей. При введении стабилизаторов в систему стеарат натрия — углеводород температура фазовых превращений понижается. Кроме того, происходит рекристаллизация мыла с образованием волокон или кристаллических агрегатов. По мнению Смита [97], это свидетельствует о воздействии добавок как на повышение растворимости мыла, так и на облегчение кристаллизации за счет взаимодействия присадок с мылами.

Работая с гелями стеарат натрия—цетан, Дошер и Волд [25] пришли к выводу, что добавление воды к таким системам, очевидно, стабилизирует их структуру независимо от ее характера (кристаллическая, жидко-кристаллическая или смешанная). Эти исследователи утверждают, что образование водных комплексов или агрегатов в этой системе можно объяснить способностью воды образовывать водородные или гидроксильные мостики с другими полярными группами.

Галлей и Пуддингтон [38] установили, что гидроокисные соединения, включая воду, применяющиеся для воздействия на кристаллизацию натриевого мыла в минеральных маслах, более эффективно способствуют образо-

ванию крупных кристаллитов мыла при медленном охлаждении системы.

Возможно, что в большинстве случаев влияние воды на структурообразование связано с образованием гидратированных мыл. В так называемые основные бариевые консистентные смазки для гидратирования мыла добавляют от 0,2 до 3,0% воды [86]. Оттом и сотрудниками [86] упоми-

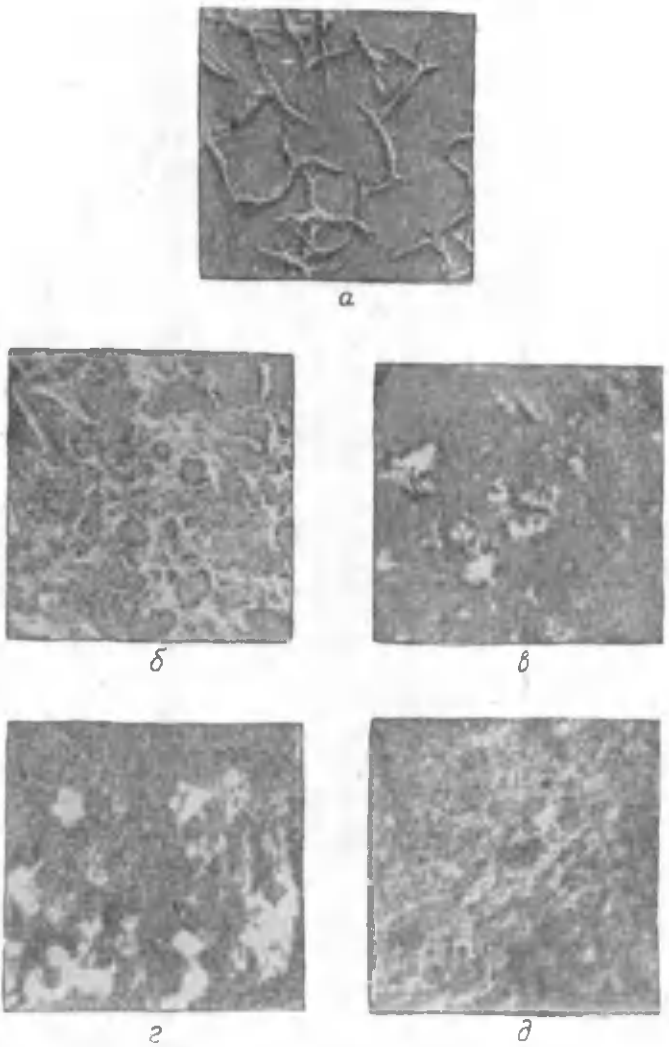


Рис. 13. Изменение структуры кальциевой смазки при ее обезвоживании.

а — исходная гидратированная кальциевая смазка; *б* — первая стадия дегидратации; *в* — вторая стадия дегидратации; *г* — третья стадия дегидратации; *д* — дегидратированная кальциевая смазка.

нается смазка, содержащая 0,1% воды. Мак Леннан [75] описывает как необходимую стадию процесса производства консистентных смазок на комплексных мылах операцию гидратации — дегидратации мыла. Даже если готовая смазка получается безводной, влага влияет на кристаллизацию мыла, образующего структуру смазки.

Вода сильно действует на рассматриваемые системы уже в очень малых количествах. Стросс и Абрамс [101] установили, что безводная система стеарат натрия — цетан при охлаждении ниже 100° распадалась на мыло

и чистый цетан. Добавление 0,1% воды вызывало помутнение смеси и образование геля, цетан в котором удерживался полностью.

Действие небольших количеств воды на системы мыло — растворитель иллюстрируется работой Аркина и Синглетерри [4], которые установили, что безводные натриевые, кальциевые и литиевые мыла ксилолстеариновой кислоты растворяются в бензоле и образуют высоковязкие жидкости, обладающие двойным лучепреломлением в потоке. Добавление всего 0,05% воды к этим системам приводит к образованию подвижных жидкостей, вязкость которых лишь слегка превосходит теоретическую, вычисляемую по уравнению Эйнштейна для взвесей твердых шаров в жидкостях.

Эти результаты заставляют предполагать, что в безводных системах мыло присутствует в виде нитеподобных агрегатов, аналогичных линейным полимерам, и что эти цепи разрываются при добавлении воды. Из сказанного можно также сделать заключение, что при производстве консистентных смазок лишь очень редко системы мыло — масло получаются полностью безводными и что вода, присутствующая даже в незначительных количествах, сильно влияет на структуру смазок. Эти выводы справедливы и в случаях присутствия в смазках некоторых других стабилизаторов, например, спиртов (см. разд. 15) или жирных кислот (см. разд. 19).

15. СПИРТЫ КАК ТРЕТИЙ КОМПОНЕНТ КОНСИСТЕНТНЫХ СМАЗОК

Трехатомный спирт — глицерин — почти всегда присутствует в консистентных смазках. Это связано с приготовлением значительного количества смазок на жирах. Глицерин, образующийся при омылении жира, остается в готовой смазке. При изготовлении консистентных смазок на жирных кислотах глицерин может быть добавлен в качестве стабилизатора.

Поскольку лишь незначительное количество консистентных смазок абсолютно безводно, глицерин обычно присутствует в виде водного раствора. Упругость паров смесей глицерин — вода такова, что только при нагреве в глубоком вакууме вся вода может быть удалена из глицерина [42]. Некоторые исследователи считают наличие воды при стабилизации консистентных смазок глицерином необходимым. Олд и сотрудники [7] установили, что кальциевые консистентные смазки не могут быть стабилизированы только глицерином или гликолями в отсутствии воды. Мардлес и Кларк [67] нашли, что для получения гелей стеарата натрия в неполярных маслах, как, например, в белом масле, необходима добавка воды и глицерина.

Бонди и сотрудники [11] и Смит [97] указывают, что все соединения с гидроксильной группой, в том числе спирты, оказывают одинаковое влияние на мыльно-углеводородные системы. Добавление таких соединений приводит к увеличению растворимости мыл в углеводородах и снижению температур их фазовых превращений.

Изучая смачивание кальциевого мыла маслом, Галлей и Пуддингтон [38] установили, что глицерин действует в основном так же, как вода, т. е. масло начинает смачивать поверхность мыла только после обработки ее глицерином. При нагреве смесей мыл с маслами до гомогенного состояния и последующем быстром охлаждении глицерин оказывает минимальное воздействие на природу образующихся систем. В случае медленного охлаждения, однако, размеры кристаллитов (волокон) мыла зависят и от количества присутствующего глицерина. Введение этилового спирта в систему натриевое мыло — масло оказывает аналогичное действие, хотя и в меньшей степени.

Галлей и Пуддингтон [40] добавляли метиловый, этиловый, *н*-пропиловый и *н*-бутиловый спирты к дисперсным системам, получаемым при загущении минерального масла кальциевым мылом. Эти стабилизаторы вводились в количестве до 1%, считая на мыло. При добавлении спиртов вязкость и стабильность образующихся мыльных дисперсных систем уве-

личивается. Октиловый спирт стабилизирует эти системы, но оказывает значительное влияние на текстуру конечного продукта. При введении избытка этого спирта получающийся продукт напоминает загустевшее масло.

Дин [23], рассматривая результаты исследований алюминиевых консистентных смазок, нашел, что силы координационных связей гидроксильных групп глицерина с атомами алюминия могут быть достаточно большими для того, чтобы разорвать полимерные цепи мыл.

Почти все гидроксильные соединения влияют на кристаллизацию мыл в минеральных маслах: при исследовании кристаллизации натриевых мыл в масле [38] было найдено, что этиленгликоль, пропиленгликоль, триметиленгликоль и эритритол способствуют образованию длинных волокон. Эванс [27] упоминает о том, что спирты, выделенные из шерстяного жира, так же как и входящие в состав восков (цетиловый и стериловый), существенно влияют на структурообразование мыл.

16. ФЕНОЛЫ КАК ТРЕТИЙ КОМПОНЕНТ КОНСИСТЕНТНЫХ СМАЗОК

В работах [27, 38] сообщалось о применении фенолов в качестве модификаторов систем мыло — масло. По-видимому, они, так же как и другие гидроксильные соединения, оказывают влияние на кристаллизацию мыла. Существует некоторая разница в действии различных фенольных соединений. Отмечается, что при добавлении фенола к системе натриевое мыло — масло при 170° смесь обволакивает мешалку, а после охлаждения получается длинноволокнистая консистентная смазка. Волокнистость несколько снижается при добавлении катехина и резорцина до тех пор, пока образующийся при их взаимодействии гидрохинон не вызовет увеличения вязкости и волокнистости смазки.

Эванс [27] считает, что при применении в консистентных смазках фенольных антиокислителей необходимо учитывать указанное воздействие фенолов на структуру смазки.

Коулеем [21] была сделана попытка сопоставить структуру фенолов с их влиянием на гели алюминиевого мыла. Все фенолы были отнесены к сильным пептизирующим агентам, хотя *о*-крезол, 2,4- и 2,5-ксиленолы оказались слабыми пептизаторами. Было найдено, что с увеличением числа метильных групп пептизирующее действие фенолов, как правило, снижается. Кроме того, оказалось, что метильные группы в орто-положении по отношению к гидроксильной группе в наибольшей степени снижают стабилизирующее действие фенолов. Влияние таких соединений увеличивается с возрастанием числа гидроксильных групп и уменьшением расстояния между ними.

Майзелс [84, 99], объясняя изложенные выше факты, выдвинул предположение, что здесь происходит обменная реакция с образованием фенолятов алюминия.

17. АМИНЫ КАК ТРЕТИЙ КОМПОНЕНТ КОНСИСТЕНТНЫХ СМАЗОК

Хотя о применении аминов в качестве пептизаторов мыльно-масляных систем и упоминалось [61], их действие изучено недостаточно. Грей и Александер [45] утверждают, что низкомолекулярные алифатические амины и пиридины эффективно разрушают гели алюминиевых мыл. Дин [23] указывал, что в таких соединениях могут устанавливаться сильные координационные связи вследствие передачи электрона. Очевидно, что при добавлении к гелям алюминиевого мыла аминов, последние образуют более сильные координационные связи с атомами алюминия, чем гидроксильные группы в цепях алюминиевых мыл. В результате мыльный полимер разрывается на более мелкие агрегаты, и структурная решетка, придающая смазке свойства пластичного тела, в значительной мере разрушается.

18. СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ КАК ТРЕТИЙ КОМПОНЕНТ КОНСИСТЕНТНЫХ СМАЗОК

Наиболее часто встречающимися в консистентных смазках сложными эфирами являются глицериды, которые остаются в смазке при неполном омылении жира в процессе производства. Представляют ли такие сложные эфиры смесь моно-, ди- и триглицеридов или следует считать наиболее вероятным присутствие в смазках только триглицеридов, достоверно неизвестно.

Присутствие глицеридов и, возможно, других сложных эфиров, несомненно, увеличивает растворимость мыл в углеводородах и снижает температуру фазовых переходов. Считают, что моностеарат глицерина оказывает особенно сильное стабилизирующее действие на кальциевые консистентные смазки [27, 57]. Некоторые воски, увеличивающие стабильность смазок благодаря воздействию на растворимость мыла, также оказались полезными при производстве кальциевых смазок [40].

С практической точки зрения присутствие свободного жира в консистентной смазке может оказывать вредное действие. Этому вопросу специально уделено внимание при рассмотрении кальциевых и натриевых консистентных смазок. Здесь же следует отметить, что присутствие значительного количества глицеридов может вызывать размягчение консистентной смазки, по-видимому, за счет увеличения растворимости кристаллитов мыла даже при обычных температурах хранения.

Дин [23], рассматривая действие глицеридов на структуру алюминиевых консистентных смазок, полагает, что их влияние может быть двояким. Во-первых, может происходить изменение характера образования мыльного полимера вследствие координации карбонильных групп с атомами алюминия. Это, по всей видимости, уменьшает размеры полимеров и таким образом снижает прочность геля. Во-вторых, комплекс, образуемый мылом и глицеридом, имеет большее сродство к маслам по сравнению с чистым мылом. Это вызывает повышение растворимости кристаллитов мыла.

Из сказанного следует, что избыток (несколько десятых долей процента) свободных жиров и, может быть, других сложных эфиров вызывает размягчение структуры консистентных смазок.

19. ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ КАК ТРЕТИЙ КОМПОНЕНТ КОНСИСТЕНТНЫХ СМАЗОК

Влияние свободных жирных кислот на образование структуры консистентных смазок аналогично действию ряда других стабилизаторов. Кислоты увеличивают растворимость мыла в масле и облегчают его кристаллизацию из раствора. Однако действие кислот в некоторых случаях может отличаться от действия других соединений, рассмотренных нами ранее.

Родес и Ваннамейкер [90] установили, что консистентные смазки не могут быть приготовлены при загущении минерального масла нейтральным олеатом кальция. Добавление к этой системе олеиновой кислоты приводит к образованию стабильной консистентной смазки. Лоуренс [63] предполагает, что в таких случаях могут образоваться комплексы, имеющие формулу $Ca(St_2) : HAc$, где Ac обозначает жирную кислоту. Такие комплексы, будучи более растворимыми, чем нейтральные мыла, оказывают влияние на кристаллизацию. Лутц и сотрудники [66] считают, что кислые мыла более растворимы в минеральном масле. Это объясняется уменьшением содержания катиона металла относительно углеводородной части молекулы мыла по сравнению с нейтральными мылами.

Галлей и Пуддингтон [40] при исследовании шести образцов дисперсных систем стеарат кальция — минеральное масло установили, что изменение величины двойного лучепреломления в потоке примерно соответ-

ствует кислотности образцов. Из этого был сделан вывод, что введение свободных жирных кислот упорядочивает структуру мыльной фазы. Однако Волд [101] указывает, что в таких системах свободные жирные кислоты могут просто увеличивать асимметричность мицелл мыла без изменения взаиморасположения этих мицелл. Двойное лучепреломление обусловливается также ориентацией волокон при течении смазки.

Фаррингтон и Бердселл [30] для электронмикроскопических исследований структуры консистентных смазок приготовили смеси стеарата кальция и масла, содержащие различные количества стеариновой кислоты. При содержании в образце 0,2% свободной стеариновой кислоты он распадался на две фазы, что свидетельствовало о недостатке жирной кислоты для стабилизации структуры системы. Образец, содержащий 1% свободной стеариновой кислоты, синерезировал, но имел улучшенную структуру по сравнению с образцом, содержащим лишь 0,2% кислоты. При добавлении 2% свободной стеариновой кислоты система приобретала кристаллическую или волокнистую структуру, синерезис в этом случае отсутствовал. Последний продукт непосредственно после изготовления находился в полужидком состоянии; через 12 час. он затвердевал, приобретая текстуру сливочного масла. Эти исследователи объясняют такое изменение консистенции старением консистентных смазок, содержащих значительные количества свободных жирных кислот. Высказывается мнение, что старение смазок связано с ростом кристаллитов мыла. По мере затвердевания прозрачность таких продуктов уменьшается, что свидетельствует, по-видимому, об увеличении размеров частиц дисперсной фазы. Смесь, содержащая 3% свободной стеариновой кислоты, также быстро затвердевает при старении.

Галлей и Пуддингтон [40], анализируя работы по исследованию дисперсных систем стеарат кальция — минеральное масло, отмечали взаимное влияние двух присадок при наличии их в одной и той же системе. Для стабилизации гелей кальциевых мыл в масле требуются как вода, так и жирные кислоты. По-видимому, можно указать на общий минимум содержания этих двух присадок, необходимый для стабилизации рассматриваемых систем (табл. 3).

Таблица 3

Содержание воды и свободных жирных кислот, требующихся для стабилизации гелей кальциевого мыла в масле [40]

Образец	Свободные жирные кислоты, %	Вода, %	Свободные жирные кислоты + вода, %
1	0,80	0,40	1,20
2	0,48	0,81	1,29
3	0,86	0,64	1,50
4	0,71	0,45	1,16
5	0,60	0,86	1,46
6	0,60	0,86	1,46

Эти же исследователи [35] установили, что в системах натриевое мыло — минеральное масло свободные жирные кислоты оказывают влияние на температуру перехода мыла в мезоморфное состояние. Если такие системы нагревать до получения гомогенной смеси и медленно охлаждать, то мыло выкристаллизовывается в виде волокон, длина которых увеличивается с повышением содержания свободных жирных кислот [38]. В тех же условиях системы, имеющие нейтральную или щелочную реакцию, при охлаждении образуют прозрачные твердые гели. Согласно данным Галлея и сотрудников [42] в присутствии жирных кислот в системах натриевое мыло — минеральное масло — глицерин уменьшается синерезис.

Райер [91] сообщает, что кислые мыла, в состав которых входит стеарат натрия и стеариновая кислота, были перекристаллизованы из воды и идентифицированы как химические индивидуальные вещества. Соотношение молекул мыла и кислоты в этих соединениях может быть следующим: 1 : 1; 2 : 3 и 1 : 2; соединений с соотношением 2 : 1 обнаружено не было.

Приведенные примеры относятся к дисперсным системам, образованным мылами той же самой жирной кислоты, которая применяется в качестве стабилизатора. Возможно, что если бы добавляемая кислота и кислота, входящая в состав мыла, имели различный молекулярный вес, были бы получены другие результаты. При изучении систем олеат натрия — пинен [88] было найдено, что добавление определенного количества олеиновой кислоты приводит к осаждению твердого прозрачного геля, не подверженного синерезису. При добавлении к системе стеариновой кислоты гель не выпадает в осадок даже при изменении содержания кислоты в очень широких пределах. Добавка незначительного количества пальмитиновой кислоты задерживает синерезис. При увеличении ее содержания вместо твердого геля образуется вязкая масса. Причиной получения таких различных результатов при добавлении к системам мыло — масло разных жирных кислот могут быть, как это объяснено ниже, обменные реакции.

Отмечалось, что обменные реакции между мылом и присадкой (жирная кислота) могут быть причиной снижения стабильности структуры в некоторых консистентных смазках. Такие реакции, по данным Смита [97], могут происходить между мылами и свободными жирными кислотами или другими органическими кислотами до наступления химического равновесия. Предполагается, что обменные реакции протекают во время хранения консистентных смазок, полученных на мылах различного типа. При этом стабильность смазки вследствие рекристаллизации мыла может понижаться.

Смит и сотрудники [99] подтвердили сказанное при изучении поведения алюминиевых мыл химически чистых жирных кислот. При диспергировании в изооктане происходит только набухание и незначительное растворение этих мыл. Добавление жирной кислоты, одинаковой с входящей в состав мыла, во всех случаях улучшает диспергирование мыл. Свойства систем, содержащих две различные кислоты, через некоторое время становятся идентичными независимо от того, какая из кислот вводилась при изготовлении системы в свободном состоянии, а какая в составе мыла. Так, свойства олеата алюминия в присутствии стеариновой кислоты через несколько дней становятся одинаковыми со свойствами стеарата алюминия в присутствии олеиновой кислоты. Набухание олеата алюминия уменьшается, а стеарата алюминия увеличивается по сравнению с тем, что наблюдается в отсутствии соответственно стеариновой и олеиновой свободных кислот. Дополнительные доказательства справедливости этой теории были получены путем выделения и идентификации бензоата алюминия, осаждающегося из дисперсной системы дилаурат алюминия — бензол при добавлении к ней бензойной кислоты.

Дальнейшим выяснением роли свободных жирных кислот как агентов, способствующих диспергированию алюминиевых мыл, занимались те же исследователи. Оказалось, что если экстрагировать из мыла содержащиеся в нем жирные кислоты, диспергирование мыла затрудняется. Введение в мыло, предварительно обработанное растворителями, свободных жирных кислот несколько увеличивает его набухание в углеводородных средах. Однако действие свободных жирных кислот, добавляемых к экстрагированному мылу, менее эффективно, чем наличие избытка кислоты, присутствующей в необработанном мыле.

Дин [23] предполагает, что влияние жирных кислот на алюминиевые консистентные смазки связано с двумя различными факторами. Первый заключается в разрыве полимерных цепей мыл или модификации их роста за счет установления координационных связей между карбонильными группами и атомами алюминия. Во-вторых, поскольку жирные кислоты

содержат углеводородную группу, они обладают сродством как к маслу, так и к мылу.

Из сказанного можно сделать вывод, что хотя жирные кислоты способны стабилизировать мыльно-масляные системы, тем не менее их применение связано с размягчением получаемых продуктов. Очевидно также, что добавление свободной жирной кислоты, отличной от входящей в состав мыла, будет вызывать наибольшее снижение прочности систем.

20. МЫЛА КАК ПРИСАДКИ В КОНСИСТЕНТНЫХ СМАЗКАХ

Консистентные смазки, в которых содержатся мыла двух или более оснований, рассматриваются как смазки смешанного основания или смазочные материалы, содержащие комплексные мыла. В некоторых случаях одно из мыл (обычно присутствующее в небольших количествах) может выполнять роль присадки.

Действие одного мыла на другое может иметь самый различный характер. Если два взаимодействующих мыла приготовлены на различных жирных кислотах, то возможно протекание обменных реакций, описанных в предыдущих разделах.

Волд и сотрудники [106] установили, что хотя смешанные мыла способны растворяться друг в друге при высоких температурах (когда мыла находятся в мезоморфных формах), при охлаждении они кристаллизуются отдельно. Натриевое мыло, которое хорошо кристаллизуется из расплава при комнатной температуре даже в случае резкого охлаждения, индуцирует кристаллизацию кальциевого мыла, обычно в таких условиях очень несовершенную.

Миллер и Морвей [77] утверждают, что мыла некоторых металлов, диспергирующиеся в минеральном масле в виде «эмульсоидальных коллоидов», предотвращают синерезис консистентных смазок, приготовленных на мылах щелочных или щелочно-земельных металлов, и даже предотвращают выпадение таких мыл, как олеат свинца. В качестве таких присадок используются кадмиевые, кобальтовые и магниевые мыла ненасыщенных жирных кислот.

Другие исследователи утверждают, что добавление небольших количеств второго мыла к системам мыло — минеральное масло стабилизирует их против «ныпотевания». Морвей и Бирбоуэр [80] установили, что мыла металлов правой подгруппы II группы периодической системы элементов (особенно цинковые мыла) оказались весьма эффективными в этом смысле в мыльных консистентных смазках. Мейер [83] указывает на эффективность использования нафтенатов щелочно-земельных металлов для предотвращения отделения масла из консистентных смазок различных типов.

Модификация фазовых изменений систем, содержащих мыла двух различных металлов, может в некоторых случаях иметь практическое значение. Установлено, что системы бариевое мыло — минеральное масло загустевают при нагревании выше 120°, в то время как системы кальциевое мыло — минеральное масло размягчаются при температуре 95° или ниже. Брунструм и Адамс [19] использовали смесь этих мыл для получения смазки с постоянной консистенцией, сохраняющейся в более широком диапазоне температур, чем это достигается в случае использования только одного из указанных мыл. По другим данным, добавление магниевого мыла к алюминиевой консистентной смазке предотвращает приобретение последней резинообразной структуры в условиях повышенных температур.

При смешении мыльно-масляные системы могут разрушиться. Например, О'Галлоран [85] установил, что смешение натриевой консистентной смазки, полученной на мылах высоко- и низкомолекулярных жирных кислот, с кальциевой или литиевой консистентной смазкой вызывает разжижение системы. Добавление натриевой консистентной смазки, получен-

ной на сурепном масле, оказывает аналогичное разрушающее действие на структуру натриево-бариевой консистентной смазки.

Могут быть приготовлены смеси двух различных консистентных смазок, имеющие нормальный внешний вид. Однако при перемешивании они быстро размягчаются, что свидетельствует об изменении их структуры. Прудфут [87] описывает натриевую консистентную смазку, удовлетворительно выдержавшую стендовые испытания в шарикоподшипниках ступиц колес. При добавлении всего 5% солидола эта смазка не выдерживала испытания. Добавление 5% натриевой консистентной смазки к литиевой приводило к аналогичному ухудшению качества последней смазки. Возможность смешения различных консистентных смазок зависит от влияния компонентов, входящих в их состав, на структуру смазок. Компонентом, разрушающим структуру, часто может быть мыло, входящее в состав другой смазки. Смешение готовых консистентных смазок различных типов чаще вызывает разрушение их структуры, а не улучшение.

Хоттен [52] утверждает, что смешение консистентных смазок обычно вызывает их размягчение и что степень размягчения зависит от типа, соотношения смешанных смазок и условий смешения.

Если смешиваются консистентные смазки на мылах металлов, обладающих меньшим сродством друг к другу, они размягчаются сильнее, чем смазки, содержащие мыла металлов с большим сродством друг к другу.

Влияние соотношения смешиваемых смазок можно иллюстрировать следующим примером: смесь, состоящая из 25% смазки для подшипников (по-видимому, натриевого основания) и 75% смазки для шасси (по-видимому, кальциевого основания), почти полностью разжижается. Наряду с этим пенетрация смеси 75% смазки для подшипников и 25% смазки для шасси уменьшилась лишь на 15 единиц по сравнению с исходными консистентными смазками (имевшими одинаковую консистенцию).

При осторожном смешении двух консистентных смазок они размягчаются незначительно. В случае сильного и продолжительного перемешивания структура смазки может быть полностью разрушена.

Таблица 4

Механическая стабильность смесей консистентных смазок

Смеси смазок	Микропенетрация		
	исходная	после двухчасового испытания в приборе Шелл	увеличение пенетрации
100% литиевой	130	158	28
90% литиевой + 10% алюминиевой	125	225	100
90% литиевой + 10% бариевой	120	195	75
90% литиевой + 10% натриевой с гладкой текстурой	130	295	165
90% литиевой + 10% натриевой смазки с волокнистой текстурой	115	300	185

В табл. 4 показано влияние добавки различных консистентных смазок на механическую стабильность многофункциональной литиевой консистентной смазки при испытании в роликовом приборе фирмы Шелл.

Все испытанные консистентные смазки имели числа пенетрации, изменяющиеся в пределах от 265 до 295. Хотя некоторые смеси были несколько плотнее литиевой смазки, однако все они во время испытания в приборе фирмы Шелл размягчались больше, чем исходная смазка, содержащая только литиевое мыло.

Морган и Лове установили, что добавление 0,5% олеата свинца к консистентной смазке, загущенной 11% стеарата лития и 2,2% тристеарата алюминия, приводит к образованию более жидкого смазочного материала.

Соли некоторых металлов по своему действию напоминают мыла. Такие соли обычно образуются при производстве мыл и остаются в них в качестве дополнительного загущающего агента. Эти соли, являясь компонентами некоторых «комплексных мыл», влияют на фазовые изменения и кристаллизацию мыл. Ряд авторов называет их присадками. Амотт и Мак Леннан [3] предполагают, что ассоциации солей и мыл носят адсорбционный характер, подобный солюбилизации полярных соединений.

Одна из глав этой книги посвящена комплексным мыльным консистентным смазкам; там же более подробно рассмотрено влияние солей низкомолекулярных кислот на структуру смазок.

Из приведенного материала видно, что в производстве консистентных смазок применяются многочисленные комбинации мыл различных оснований, причем мыла, присутствующие в меньших количествах, обычно играют роль модификаторов структуры. Подобное действие присадок не всегда желательно. Поэтому для получения стабильных смазок использование случайных комбинаций мыл различных металлов недопустимо.

21. СВОБОДНАЯ ЩЕЛОЧЬ КАК КОМПОНЕНТ КОНСИСТЕНТНЫХ СМАЗОК

Консистентные смазки, если не считать смазок, загущенных алюминиевыми мылами, часто содержат свободную щелочь. Известно, что карбонат натрия и свободные жирные кислоты могут сосуществовать в натриевых консистентных смазках [58]. Аналогично этому в кальциевой консистентной смазке могут сосуществовать гидроокись кальция и олеиновая кислота. По-видимому, до настоящего времени не было уделено достаточного внимания форме существования свободной щелочи в таких системах и влиянию этой щелочи на структуру смазок.

Форма, в которой существует свободная щелочь в системах мыло—масло, недостаточно выяснена. Если эти системы содержат воду, спирт или другие растворители, то свободная щелочь может находиться в виде истинного раствора. В присутствии глицерина щелочь может быть связана в виде глицератов соответствующих металлов. Ввиду того, что последние легко гидролизуются, при анализе они могут быть определены как свободная щелочь. Например, при получении свинцового мыла из жира было установлено, что окись свинца вступает в соединение с глицерином [24].

В некоторых случаях можно ожидать образования основных мыл. Так, Отт и сотрудники [86], очевидно, без достаточной проверки сообщают об образовании основных бариевых мыл. Ввиду того, что ими были приготовлены смазки, содержащие избыток гидроокиси бария, эти авторы считают, что загустителем в них служат основные мыла. В действительности при варке смазки некоторые высокомолекулярные жирные кислоты в результате окисления распадаются на кислоты более низкого молекулярного веса, которые в свою очередь образуют бариевые соли. Такая реакция может протекать различным образом. Например, Смит и Росс [98] при нагревании стеарата кальция получили карбонаты кальция. Они указывают также на возможность образования при нагреве мыла кетонов и на то, что кетоны, окисляясь, могут превращаться в кислоты, которые связывают часть свободной щелочи. Исследователи пытались получить основной стеарат кальция и основной стеарат бария, проводя реакцию между щелочью и стеариновой кислотой, взятых в эквивалентных соотношениях 2 : 1. Рентгеноструктурным анализом было установлено, что при этом образуется только смесь нормальных мыл и непрореагировавшей щелочи. Это указывает на вероятное отсутствие основных щелочно-земельных мыл в смазках.

Смит и Росс не исследовали возможность влияния избытка свободной щелочи на структуру консистентной смазки. Изучая кристаллизацию натриевых мыл в минеральных маслах, Галлей и Пуддингтон [38] установили, что в условиях быстрого охлаждения основные и нейтральные мыла ведут себя одинаково: образуют прозрачный твердый гель. При медленном охлаждении (со скоростью 10° в 1 час) кристаллизация нейтрального и основного стеаратов натрия из масла протекает также одинаково.

Чтобы определить, происходит или нет реакция между жиром и избытком свободной щелочи, образцы кальциевых и натриевых консистентных смазок, содержавшие свободный жир, воду и свободную щелочь, периодически анализировали в течение 60 дней. Было найдено, что такая реакция никогда не наблюдается при хранении смазок в условиях температур ниже 50°.

22. ВЛИЯНИЕ ПРИСАДОК НА СТРУКТУРУ СМАЗОК

В качестве присадок и пептизаторов для улучшения некоторых характеристик мыльных консистентных смазок испытывались многочисленные соединения. Применяя для указанных целей различные вещества, следует учитывать, что имеющиеся рекомендации относятся только к системам, состоящим из определенных мыл и масел; аналогичным образом оптимальные условия структурообразования могут изменяться в случае использования различных присадок.

Действие присадок, отличных от рассмотренных ранее, может соответствовать предложенной выше общей схеме, т. е. присадки либо изменяют растворимость мыл, либо оказывают влияние на их кристаллизацию. Ниже приводятся некоторые конкретные примеры применения различных присадок.

С целью увеличения термической стабильности консистентной смазки, содержащей 15% стеарата кальция, Олд и сотрудники [7] испытали около 50 разных присадок; некоторые из них вводились в различных количествах. Введение камфоры, окисленного касторового масла, ацетата целлозольва, декстрина или альгината натрия не влияет на стабильность смазки. Хорошие результаты получаются при использовании сложных этиловых эфиров касторового масла, кальциевой соли сульфированных сложных этиловых эфиров или 0,2% триэтаноламина. Добавление 0,5% эфира монокрезилглицерина или монобензоата глицерина, или от 0,5 до 1% трибутилфосфита повышает стабильность смазки. Применение 0,8% дипропиленгликоля или триэтаноламина также дает хорошие результаты. Введение 1% дипропиленгликоля, а также 0,5% триэтаноламина позволяет получить высокостабильную смазку.

Ренер и Мэррей [92] считают, что для предотвращения синерезиса консистентных смазок могут быть использованы так называемые «усиливающие агенты». По патентным данным [92], для этих целей рекомендуется применять растворимые в воде высокомолекулярные белки (казеин, желатин) или получаемые из них путем гидролиза аминокислоты (аргинин, аспарагин), а также альбумины. Может быть использован также полупродукт, получаемый в начальной стадии конденсации при производстве фенолформальдегидной смолы. Предлагались также природные смолы: аравийская камедь, трагакант или смола карая.

23. НЕМЫЛЬНЫЕ ЗАГУСТИТЕЛИ В КОНСИСТЕНТНЫХ СМАЗКАХ

Целесообразно упомянуть о некоторых немыльных загустителях, использующихся в промышленном масштабе при производстве консистентных смазок. Эти продукты не следует смешивать с наполнителями, которые загущают жидкие масла как инертные материалы только за счет своего

объема. Рассматриваемые немыльные загустители образуют в смазках коллоидную структуру.

Несмотря на то, что форма частиц некоторых из этих загустителей резко отлична от формы кристаллитов мыла, способ образования в смазочных жидкостях структуры, придающей им пластичность, может быть аналогичным. Поскольку структурные частицы немыльных загустителей чрезвычайно малы, они могут связывать жидкость за счет адсорбции; не исключена возможность химического взаимодействия между частицами.

Силикагелевые загустители

На электронмикрофотографиях силикагелевых консистентных смазок видно, что частицы загустителя имеют более или менее округлую форму (рис. 14). Один из исследователей указывает, что структурная решетка силикагеля, предназначенного для загущения смазочных жидкостей, состоит из сферических частиц силикагеля диаметром 8—10 $m\mu$.



Рис. 14. Электронмикрофотография частиц загустителя в силикагелевой смазке [29].

Загущение смазочных масел тонкодисперсным кремнеземом или силикагелем объясняется, по-видимому, адсорбцией масла множеством частиц загустителя.

Кистлер [59а] предлагает следующее объяснение прочности структуры силикагелей: «Учитывая большую прочность структуры силикагелей и небольшой размер молекул двуокиси кремния, можно сделать вывод, что структура силикагеля образована за счет первичных валентных связей. Вторичные связи, по-видимому, слишком слабы и не имеют здесь существенного значения».

Фазовые изменения, наблюдаемые в мыльных смазках, при повышении температуры в случае использования в качестве загустителя силикагеля отсутствуют. Некоторое изменение консистенции, наблюдающееся при нагревании и охлаждении или при хранении силикагелевых смазок, до сих пор теоретически не объяснено.

Структура систем силикагель — масло в присутствии воды разрушается. Для предотвращения этого явления — придания гидрофобности силикагелю — его обрабатывают специальными веществами.

Глиняные загустители

Некоторые химически или физически обработанные глины нашли применение в качестве загустителей органических жидкостей. Подобные материалы применяются и в производстве консистентных смазок.

Одной из наиболее часто используемых глин является бентонит, в котором ионы натрия замещены катионами четвертичных аммониевых солей или оснований, или различных аминов. Для загущения смазочных масел рекомендуется применять бентонит, обработанный алкиламинами с длинными алкильными цепями. Известно, что частицы органофильного бентонита представляют собой чешуйки или пластинки толщиной примерно 1 $m\mu$, достигающие 20 $m\mu$ в ширину и длину. После обработки аминами поверхность пластинки бентонита, по-видимому, блокируется углеводородными цепями.

Такие пластинки, диспергированные в органических жидкостях (в нашем случае в смазочном масле), удерживают масло подобно скорлупе ореха. Вопросу загущения смазочных масел продуктами обработки бентонитовых глин посвящено несколько статей различных авторов, работавших в этой области [28, 54, 55, 56]. Для образования смазок, загущенных ча-

стицами органофильных бентонитов, отдельные пластинки должны быть диспергированы так, чтобы обеспечить их полное смачивание маслом. В случае неполярных жидкостей, таких, как минеральное масло, для диспергирования частиц бентонита требуется затрата значительной энергии.

Утверждают, что органические молекулы, присоединенные к бентониту в результате обменной реакции, более или менее полностью прилегают к поверхности минеральных пластинок; неполярные части этих молекул удерживаются адсорбционными силами. Были проведены специальные расчеты для определения числа углеродных атомов в молекуле амина, требующегося для того, чтобы углеводородные цепи занимали более 50% поверхности пластинок. При этом обеспечивается связь между смежными пластинками, находящимися друг от друга на расстоянии, равном толщине двух углеводородных цепей, или 8Å. Продукт, который

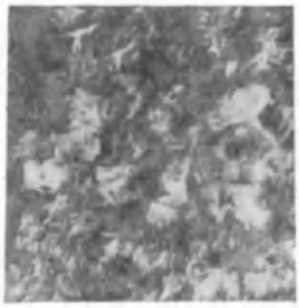


Рис. 15. Электронмикрофотография частиц загустителя в бентонитовой смазке [29].



Рис. 16. Электронмикрофотография коллоидального аттапульгита.

рекомендуется как загуститель для смазочных материалов — «Бентон 34», очевидно, содержит 34 углеродных атома в цепях каждой молекулы амина, присоединенной к глине. Считают, что это придает органофильность загустителю и обеспечивает максимальное загущение смазывающих жидкостей.

Консистентные смазки, полученные загущением масел продуктами обработки глин, не претерпевают фазовых изменений. Они не размягчаются при увеличении температуры, как мыльные смазки. Частицы загустителя, полученные из бентонитовой консистентной смазки по сухому методу, показаны на рис. 15. Специально обработанная поверхностно-активными агентами глина аттапульгит может быть использована в качестве загустителя для смазочных масел и других смазочных жидкостей. Структура глины, показанная на рис. 16, образована мелкими игольчатыми кристаллитами. Поверхностно-активные соединения адсорбируются на кристаллитах загустителя. Несомненно, что наличие поверхностно-активных соединений увеличивает сродство масла к частицам глины. Для улучшения смачивания использовались разнообразные агенты анионного, катионного или неионного характера.

Один из исследователей [15] утверждает, что глина аттапульгит имеет волокнистое строение. Элементарная ячейка структурной решетки аттапульгита, по-видимому, состоит из прослоек гидрата окиси магния, расположенных между двумя слоями силикон-кислородных тетраэдров. Слоистая структурная решетка свободно распространяется только в одном направлении, образуя лентовидные кристаллы. Можно наблюдать, как такие частички образуют структуру, геометрически подобную волокнистой мыльной структуре.

Фталоцианиновые загустители

По данным Фитцсимонса и сотрудников [33], фталоцианиновые красители, в частности, фталоцианин меди, оказались ценными загущающими агентами для смазочных жидкостей. Некоторые из подобных пигментов образуют кристаллы, достигающие значительных размеров. Однако увеличение размеров кристаллов при использовании пигментов в производстве консистентных смазок нежелательно.

Для консистентных смазок, загущенных фталоцианином меди, отмечается аномальное изменение механических свойств при повышении температуры. Консистенция смазочного материала сохраняется почти неизменной до 150°. При дальнейшем повышении температуры от 150 до 225° смазка делается более плотной.

Сажевые загустители

Некоторые газовые сажи, именуемые Морвеем «структурирующими» газовыми сажами, находят большее применение для загущения смазочных жидкостей, чем сажи обычных типов. Например, ацетиленовая сажа с решетчатой структурой обладает повышенной способностью адсорбировать масло и имеет хорошие структурообразующие свойства. Консистентные смазки, содержащие эту сажу, не претерпевают фазовых изменений в отличие от смазок, загущенных мылами высших жирных кислот.

24. ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА СТРУКТУРУ СМАЗОК

Большинство наполнителей добавляется в консистентные смазки после образования мыльных волокон, и следовательно, не должно влиять на структурообразование. При небольших концентрациях (3% и менее) наполнители оказывают незначительное влияние на свойства смазок. При повышении концентрации наполнителя до 10—50% консистенция смазочных материалов может измениться. Кроме того, такие системы менее тиксотропны, чем исходные консистентные смазки. Если наполнитель имеет щелочной характер, возникает возможность протекания обменных реакций, приводящих к изменению структуры смазочного материала.

25. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОНСИСТЕНТНЫХ СМАЗОК

Общие сведения

Поведение консистентных смазок в условиях эксплуатации зависит от их физических свойств. Свойства смазок отражают особенности их структуры. Важно установить, каким образом структура консистентных смазок обусловливает свойства смазочных материалов.

Ниже в связи с этим будут рассмотрены следующие характеристики смазок:

1) густота или консистенция;
2) механическая стабильность;
3) термическая стабильность;
4) текучесть или вязкость;
5) тиксотропия;
6) синерезис или коллоидная стабильность;
7) текстура и внешний вид.

Влияние структуры на консистенцию смазок

Наиболее важной особенностью консистентных смазок, по-видимому, является то, что они не стекают с трущихся деталей подобно жидким смазочным материалам. Способность не растекаться под действием малых на-

грузок присуща консистентным смазкам благодаря их густоте или консистенции, которая достигается введением в смазочные жидкости небольших количеств твердой фазы. Желательно, чтобы необходимая консистенция смазки получалась при возможно меньшем содержании твердой фазы (при условии, что все другие необходимые свойства смазки будут сохранены). Это диктуется экономическими соображениями, поскольку загустители обычно более дороги, чем жидкая среда. Кроме того, по мнению многих специалистов, непосредственное смазывающее действие в большинстве случаев оказывает жидкий компонент смазки, что также подтверждает желательность его присутствия в возможно больших количествах. Следует также учесть, что уменьшение содержания загустителя приводит к уменьшению внутреннего трения смазки в процессе эксплуатации и снижению температуры узлов трения.

Естественно, что смазка становится гуще с увеличением концентрации загустителя, а также, как правило, с уменьшением размера его частиц. Мы говорим здесь прежде всего о системах мыло — масло, но, как будет показано ниже, аналогичные закономерности справедливы и для других загустителей, как применяющихся в настоящее время, так и перспективных. Группа исследователей, работавших с натриевыми консистентными смазками, установила [11], что форма кристаллитов или волокон мыла может иметь большее значение, чем их концентрация или размер. Среднее отношение длины к диаметру мыльных волокон является, по всей вероятности, наиболее важным фактором, определяющим консистенцию смазки при данной концентрации мыла. Увеличение длины волокон приводит к образованию беспорядочной волокнистой структуры. При этом увеличивается сопротивление смазок деформированию, так как длинные волокна имеют большие возможности для сцепления с соседними волокнами, чем короткие того же диаметра.

Несмотря на то, что, зная только консистенцию, нельзя предсказать рабочую характеристику консистентной смазки, этот параметр все же имеет определенное значение при оценке возможности применения консистентных смазок. Мягкие смазки будут вытекать из подшипников или сбрасываться с движущихся поверхностей в негерметичных узлах трения легче, чем густые смазочные материалы. С другой стороны, сопротивление прокачиванию продуктов, имеющих более мягкую консистенцию, ниже, чем продуктов с высокой консистенцией. Кроме того, в очень густых консистентных смазках могут образоваться при эксплуатации незаплывающие канавки что приведет к нарушению смазки узлов трения.

Влияние структуры на механическую стабильность смазок

Чтобы консистентная смазка была механически стабильной, мыльные волокна, образующие ее структурный каркас, должны сохранять во время эксплуатации первоначальные размеры. Это, по-видимому, означает, что волокна должны выдерживать продолжительный изгиб без разрушения. Броун и сотрудники [17] при помощи электронного микроскопа исследовали структуру литиевых консистентных смазок до и после их испытания в подшипниках ступиц колес. В одном случае скрученные волокна, длина которых в свежей консистентной смазке достигала нескольких микрон, распались на отдельные зерна размером меньше, чем 700 Å. На концах волокон можно было наблюдать резко оборванные края, что явилось, по-видимому, результатом механического разрушения при сдвиге. Влияние механических воздействий на волокнистую структуру смазок показано на рис. 17.

Бонди и сотрудники [11] указывают, что более механически стабильны волокна мыла с большим отношением длины к диаметру. При разрыве волокон на короткие куски консистенция смазки снижается, а при расщеплении их вдоль оси на более тонкие волокна — увеличивается.

Возможно, будет установлено, что приведенное утверждение справедливо не для всех типов мыльных смазок. Поведение консистентных смазок в условиях сдвига зависит от состава и от способа производства. Марусов [69] указывает, что при разрушении натриевой консистентной смазки (работа разрушения 25400 *кГм/кг* смазочного материала) длина волокон увеличилась в 10 раз (рис. 18 и 19).



Рис. 17. Изменение структуры литиевой смазки при ее испытании в подшипниках колес.

а — исходная смазка; *б* — после 30 мин. работы в подшипнике; *в* — после 277 час. работы в подшипнике.



Рис. 18. Структура натриевой смазки.



Рис. 19. Структура натриевой смазки, представленной на рис. 18, после механической обработки.

Дополнительный источник увеличения прочности клубков волокон заключается в наличии физических сил притяжения волокон друг к другу в точках контакта. Такое притяжение может распространяться и за пределы площади действительного контакта. Как указывалось [11], длинные волокна имеют больше контактов с соседними волокнами, чем короткие волокна того же диаметра. Следовательно, для того чтобы уменьшить консистенцию смазок, при сдвиге необходимо дополнительно преодолеть притяжение волокон.

Консистентные смазки со стабильной по отношению к сдвигу структурой меньше разрушаются при работе в подшипниках и, следовательно, не разжижаются в условиях эксплуатации. Это особенно важно для консистентных смазок, применяющихся в подшипниках ступиц колес. В этом случае при разжижении смазка может вытекать из узла трения и попадать на тормозные колодки колес автомобиля.

Влияние температуры на структуру смазок

Структурные изменения в консистентных смазках, связанные с повышением или понижением температуры, происходят главным образом вследствие фазовых изменений в загустителе. По мере увеличения температуры размягчение мыльной фазы консистентных смазок происходит скачкообразно в момент фазовых переходов. Размягчение смазок может быть достаточно большим при относительно низкой температуре фазового перехода. В этом случае температура каплепадения смазки будет значительно ниже истинной температуры плавления мыла. Падение вязкости масла с увеличением температуры также вызывает уменьшение консистенции смазок. С другой стороны, по мере размягчения мыльных волокон они могут набухать. Степень набухания зависит как от типа мыла, так и от природы смазочного масла.

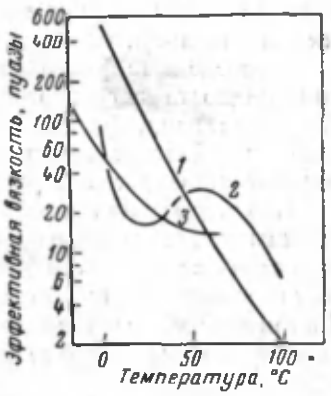


Рис. 20. Вязкостно-температурные характеристики консистентных смазок.

1 — кальциевой; *2* — алюминиевой; *3* — натриевой.

Следовательно, существуют противоположные факторы, влияющие на изменение консистенции смазки при увеличении температуры. Изменение консистенции смазок может быть охарактеризовано их вязкостно-температурными свойствами, представленными для трех различных мыльных смазок на рис. 20. В то время как размягчение кальциевой консистентной смазки с увеличением температуры происходит постепенно, алюминиевая смазка размягчается очень быстро; однако при дальнейшем повышении температуры наблюдается увеличение ее эффективной вязкости. Эффективная вязкость бариевых консистентных смазок изменяется так же, как алюминиевых смазок. Однако аномальные изменения вязкостных свойств бариевых смазок сдвинуты в сторону высоких температур.

М. Волд и сотрудники [106] установили, что при нагревании некоторые консистентные смазки претерпевают превращения, которые в некоторых случаях тесно связаны с полиморфными превращениями мыла, не содержащего масла. Эти исследователи предполагают, что «возможность применения мыла как компонента консистентной смазки, по-видимому, ограничивается увеличением растворения масла в мыле при повышенных температурах. При этом взамен волокнистого каркаса, образованного частицами мыла и удерживающего жидкое масло, образуется аморфная липкая масса. Температура образования липкой мыльной массы, пропитанной маслом, в большей степени, чем температура набухания мыла в масле, связана с температурой перехода сухого мыла из кристаллического в мезоморфное состояние. Следовательно, температуры фазовых переходов в мылах надежно характеризуют свойства мыл как загустителей консистентных смазок прежде всего с точки зрения их термической стабильности».

Некоторые консистентные смазки не могут удовлетворительно работать при температурах, значительно более низких, чем температура растворения мыла в масле, и даже меньших, чем температура размягчения или каплепадения смазки. Например, алюминиевые консистентные смазки при

относительно низких температурах приобретают резинообразную текстуру. Такие смазки не будут удерживаться на металлических поверхностях подшипников. Некоторые коротковолокнистые (гладкие) натриевые консистентные смазки при нагревании и перемешивании приобретают длинноволокнистую структуру, обволакивают вал и в некоторых случаях даже выбрасываются из подшипника.

Содержание мыла в консистентной смазке сильно влияет на температуру ее размягчения. Однако свойства масла и наличие присадок могут оказывать еще большее влияние. Дин [23] считает, что природа и свойства масла существенно сказываются на разрушении мыльной структуры при температуре каплепадения.

Некоторые исследователи [102] указывают, что температура каплепадения консистентных смазок снижается по мере увеличения содержания в минеральных маслах смол. Аналогично действуют такие присадки, как жирные кислоты, спирты, гликоли и др.

Приведенные факты касались мыльных смазок. Однако, когда смазочные жидкости загущаются силикагелем, газовой сажей или продуктами обработки глин, фазовые изменения, связанные с температурой, не происходят. Консистентные смазки, приготовленные на фталоцианиновых пигментах, загустевают при высоких температурах [33].

Структура или консистенция идеальной консистентной смазки не должны изменяться при колебаниях температуры. При рассмотрении описанных выше возможных температурных изменений можно видеть, что они часто ограничивают верхний температурный предел применения смазок. Поэтому перед рекомендацией смазки для применения в широком интервале температур необходимо исследовать ее термическую стабильность.

Влияние структуры на вязкость смазок

Текучесть консистентной смазки зависит от жесткости ее структурного каркаса. При этом нельзя не учитывать свойств дисперсионной среды смазки. Ребиндер и Робинзон [93] установили, что в некоторых случаях доминирующее влияние на текучесть подобных систем оказывает характеристика смазочных масел. Сказанное согласуется с тем, что текучесть смазок определяется внутренним трением их дисперсионных сред, а также разрушением связей структурного каркаса [20]. С другой стороны, Хоттен [51] установил зависимость между скоростью сдвига и напряжением сдвига для масла и натриевой консистентной смазки, изготовленной на этом масле. Как видно из рис. 21, сопротивление течению в этом случае почти полностью обусловлено структурой мыла.

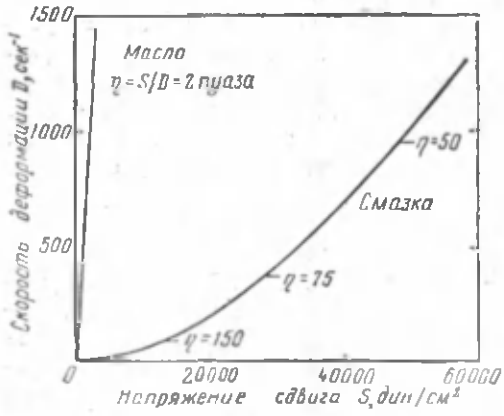


Рис. 21. Кривые течения (зависимость скорости деформации от напряжения сдвига) минерального масла и этого же масла, загущенного 14% натриевого мыла.

Эффективная вязкость большинства консистентных смазок при снижении температуры увеличивается, что почти однозначно может быть связано с изменением вязкости смазочной жидкости. По мере увеличения температуры следует ожидать, что эффективная вязкость мыльно-масляных систем будет уменьшаться. Уменьшение вязкости при повышении температуры наблюдается у большинства консистентных смазок вплоть до точки, характеризующей начало фазовых переходов в мыле, когда может наблюдаться

инверсия зависимости вязкости от температуры. Иллюстрацией увеличения эффективной вязкости смазки при повышении температуры может служить вязкостно-температурная характеристика алюминиевой смазки, представленная на рис. 20. Некоторые бариевые и натриевые консистентные смазки обнаруживают подобное же аномальное увеличение эффективной вязкости, но при более высоких температурах.

Эффективная вязкость характеризует сопротивления прокачиванию консистентных смазок по мазепроводам. Смазки с небольшой эффективной вязкостью можно прокачивать, затрачивая меньшие усилия, чем смазки с более высокой эффективной вязкостью.

Тиксотропные свойства и структура смазок

В большинстве случаев после перемешивания или других механических воздействий, будь то в процессе переработки или при эксплуатации, консистентная смазка размягчается, ее структурный каркас разрушается. Сразу же после прекращения перемешивания консистентной смазки начинается залечивание структуры. Это справедливо почти для всех консистентных смазок; скорость и степень восстановления структуры будут различными для разных типов смазок. Предлагается следующее определение *тиксотропии*: тиксотропия консистентных смазок является свойством, проявляющимся в снижении консистенции в результате деформации сдвига и в последующем ее повышении, начинающемся немедленно после прекращения деформации сдвига.

Хоттен и Фаррингтон [53] указывают, что тиксотропное разрушение при сдвиге, увеличивающееся при продолжительном течении смазки, следует отличать от уменьшения вязкости пластичных неньютоновских систем при увеличении скорости сдвига. Аналогично тиксотропное восстановление при отдыхе является продолжительным процессом, пропорциональным времени старения. Наряду с этим увеличение вязкости, происходящее в пластичных системах при уменьшении скорости сдвига, является мгновенным процессом.

Отдельными исследователями предпринимались попытки вывести индекс тиксотропии путем применения определенного уравнения. Однако Мак Леннан и Смит [74] сделали вывод, что «по-видимому, не существует возможности получения простой числовой характеристики тиксотропии консистентных смазок». Мозес и Пуддингтон определяют коэффициент тиксотропии как скорость структурообразования, отнесенную к скорости уменьшения вязкости под действием сдвига.

Процесс размягчения смазок под действием сдвига может быть связан с рядом факторов. Прежде всего под действием продолжительного механического воздействия некоторые мыльные волокна могут разрываться, как это показано на рис. 17, *б* и *в*. Связи между волокнами также могут быть разрушены, а сами волокна ориентированы по отношению друг к другу.

Залечивание или упрочнение структуры консистентных смазок после прекращения механического разрушения объясняется Бонди и сотрудниками [10] тем, что соприкасающиеся мыльные волокна могут вновь образовывать жесткие связи, а может быть, и кристаллизационные центры. Считают, что скорость образования этих связей пропорциональна квадрату концентрации частичек или мыльных волокон. Упомянутые авторы [10] утверждают, что в зависимости от природы мыла тиксотропное восстановление может прекратиться как при более низком, так и при более высоком уровне консистенции, чем у исходной недеформированной консистентной смазки. На рис. 22 и 23 показана скорость восстановления консистенции (уменьшения пенетрации) некоторых смазок после прекращения разрушения.

Известны некоторые попытки объяснения тиксотропии консистентных смазок. Бонер [13] считает, что причиной, обусловливающей тиксотропию таких систем, является возможность разрушения и восстановления связей

в структурной решетке консистентной смазки. Высказывалось предположение, что тиксотропия может быть связана с отнятием неразделенных электронов от кислорода, главным образом карбонильного кислорода в мылах катионами металлов других молекул. Вследствие этого смазки на мылах металлов, электронная оболочка которых незначительно сдвинута по отношению к положительному ядру, должны быть наиболее тиксотропными в пределах данной группы периодической системы. В действительности литиевые смазки более тиксотропны, чем смазки на натриевых мылах.

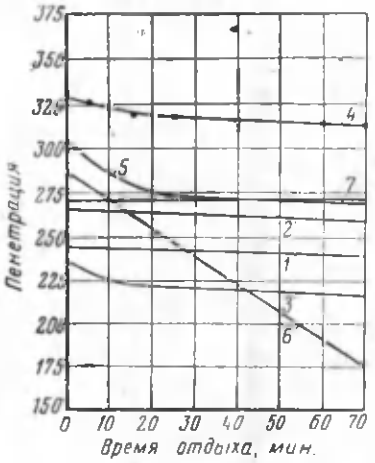


Рис. 22. Тиксотропное восстановление консистентных смазок [13].

1 — масло, $\nu_{37,8^\circ}$ = 140 *сст*, загущенное 14% литиевого мыла жирных кислот; *2* — масло, $\nu_{37,8^\circ}$ = 110 *сст*, загущенное 16% натриевого мыла глицеридов жирных кислот; *3* — масло, $\nu_{37,8^\circ}$ = 110 *сст*, загущенное 14% кальциевого мыла глицеридов жирных кислот; *4* — масло, $\nu_{98,9^\circ}$ = 20 *сст*, загущенное 10% алюминиевого мыла жирных кислот; *5* — масло, $\nu_{37,8^\circ}$ = 110 *сст*, загущенное 25% основного бариевого мыла; *6* — масло, $\nu_{98,9^\circ}$ = 32 *сст*, загущенное 20% основного стронциевого мыла; *7* — масло, $\nu_{37,8^\circ}$ = 110 *сст*, загущенное 20% комплексного бариевого мыла.

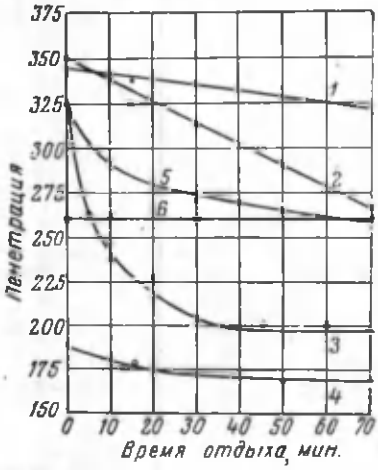


Рис. 23. Тиксотропное восстановление консистентных смазок [13].

1 — масло, $\nu_{98,9^\circ}$ = 23 *сст*, загущенное 6% кальциевого мыла жирных кислот; *2* — масло, $\nu_{98,9^\circ}$ = 13 *сст*, загущенное 6% алюминиевого мыла жирных кислот; *3* — масло, $\nu_{98,9^\circ}$ = 7,5 *сст*, загущенное 11% кальциевого мыла смоляных кислот; *4* — масло, $\nu_{37,8^\circ}$ = 65 *сст*, загущенное 20% кальциевого мыла глицеридов жирных кислот; *5* — масло, $\nu_{37,8^\circ}$ = 110 *сст*, загущенное 18% основного бариевого мыла; *6* — масло, $\nu_{37,8^\circ}$ = 20 *сст*, загущенное 12,5% стеарата свинца.

Кальциевые консистентные смазки также более тиксотропны, чем смазки, загущенные бариевыми мылами.

По мнению Хоттена и Фаррингтона [53], поскольку консистентные смазки сильно отличаются друг от друга, нельзя точно установить влияние какого-либо фактора на их тиксотропные свойства. Эти исследователи [53] указывают на следующие особенности поведения различных мыльных консистентных смазок. Смазки, загущенные кальциевым мылом, медленно разрушаются при механическом воздействии и так же медленно упрочняются при отдыхе. Одна изученная литиевая смазка вела себя при разрушении и восстановлении сходным образом; в то же время другая литиевая смазка отличалась очень высокой, лишь частично обратимой, скоростью разрушения при сдвиге. Для двух натриевых смазок были характерны высокие скорости разрушения при сдвиге и умеренные скорости упрочнения во время отдыха. Смешанная натриево-кальциевая смазка более медленно разрушалась при деформации и скорее упрочнялась при старении, чем какая-либо из натриевых смазок.

Некоторые авторы указывают, что для получения сравнимых результатов необходимо поддерживать постоянную температуру во время разру-

шения или перемешивания смазки. Мозес и Пуддингтон исследовали текучесть консистентных смазок, загущенных кальциевыми мылами в пределах температур от 35 до 90°. Они установили, что тиксотропия смазок падает при увеличении температуры до 50°, затем увеличивается до максимума при 65°, после чего равномерно снижается. Такие свойства кальциевых смазок объясняются двумя различными процессами: термическим ослаблением тиксотропных связей и усилением этих связей вследствие набухания поверхности волокон мыла. При продолжении набухания поверхности мыльных частиц когезионные силы между ними увеличиваются до такой степени, что разрыв связей не происходит и коэффициент тиксотропии вновь снижается до очень небольшой величины.

Чрезвычайно высокая тиксотропность кальциевых смазок на мылах смоляных кислот требует специального объяснения. Преобладающим компонентом смоляных кислот является изомеризованная абиетиновая кислота, в молекулу которой входят четыре бензольных кольца; не все кольца могут располагаться в одной плоскости. При деформации смазки в одной плоскости может располагаться большее количество колец. Быстрая дезориентация колец после прекращения сдвига вызывает резкое изменение пенетрации смазки после окончания перемешивания.

Некоторыми авторами приводятся и другие примеры особых тиксотропных свойств ряда консистентных смазок. Хоттен и Фаррингтон [53] сообщают, что исследованная ими кальциевая консистентная смазка под действием сдвига упрочнялась, причем упрочнение продолжалось и при отдыхе смазки. Вероятно, упрочнение при механической обработке смазки в этом случае связано с разрушением агрегатов мыльных волокон таким образом, что их загущающая способность увеличивается. Бонди и сотрудники [11] описывают тиксотропные свойства одной натриевой консистентной смазки. Мыльные волокна этой смазки при механической обработке расщепляются вдоль и поперек оси. При этом отношение длины волокон к диаметру сохраняется, что и определяет стабильность смазки.

При очень низких концентрациях мыла тиксотропия менее заметна. Это было подтверждено Мозесом и Пуддингтоном, проводившими микроскопическое исследование консистентных смазок до и после механического разрушения. Они обнаружили, что со снижением концентрации мыл в консистентных смазках разница между частицами загустителя в свежих и разрушенных смазках уменьшается.

Положительным свойством тиксотропных консистентных смазок является то, что при выбрасывании кусочков смазки из зоны механического разрушения и оседании их на неподвижных деталях узла трения они будут герметизировать узел трения, не допуская вытекания более жидких смазочных материалов или попадания извне загрязнений. Однако если упрочнение смазки будет слишком велико, то для запуска подшипника, заполненного такой смазкой, придется приложить чрезмерно большой крутящий момент. В этом случае тиксотропия смазки может принести вред.

Влияние структуры на коллоидную стабильность смазок

Для характеристики отделения масла от консистентных смазок в статических условиях разными авторами употребляются два термина: «выпотевание» и «синерезис».

При низкой концентрации мыла или чрезвычайно больших размерах волокон структура геля может быть несовершенной, что вызывает отделение масла от смазки — выпотевание.

Сжатие гелеобразной структуры консистентной смазки может привести к выдавливанию масла из системы. Такое отделение масла некоторыми исследователями [10] определяется как синерезис. Дин [23] отмечает, что синерезис часто наблюдается в образцах алюминиевых консистентных смазок, полученных загущением маловязких масел методом быстрого

охлаждения расплава. Наблюдаемое при этом сжатие геля достаточно сильно и вызывает полное отделение смазки от стенок тары. По-видимому, для того чтобы прижать волокна друг к другу, требуются значительные усилия, и главную роль здесь играют силы Ван-дер-Ваальса. Сближая волокна в структурной решетке, они вызывают уменьшение капиллярных пространств между ними и выдавливают масло из смазки.

По данным Смита [97], в крайнем случае гелеобразное мыло собирается в сухие комки, плавающие в масле. Масло, выделяющееся при рекристаллизации мыла, образует в объеме смазки свободные полости, а структурный каркас смазки делается более компактным.

Когда консистентная смазка подвергается давлению, вполне вероятно некоторое разрушение ее структуры. Некоторые авторы [76] предполагают даже, что в результате наличия в структуре консистентной смазки внутренних напряжений стенки капиллярных полостей могут разрушаться самопроизвольно, высвобождая при этом масло.

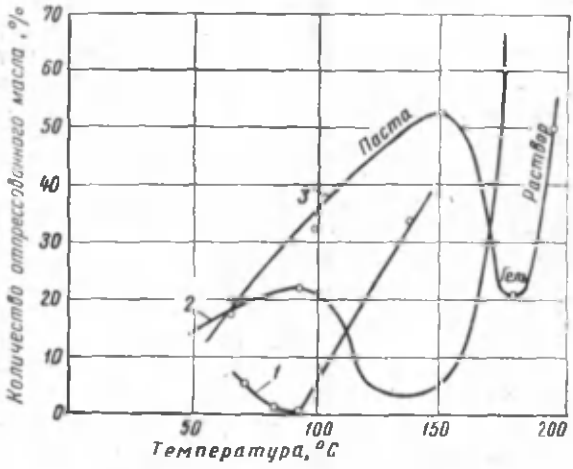


Рис. 24. Зависимость коллоидной стабильности консистентных смазок от температуры.

1 — алюминиевой; *2* — натриевой; *3* — литиевой.

Другим фактором, влияющим на выделение масла из консистентных смазок, является изменение температуры. Хоттен [51] определил количество масла, которое может быть отпрессовано из алюминиевых, литиевых и натриевых консистентных смазок при разных температурах. Полученные им результаты представлены на рис. 24. В каждом случае в качестве загустителя использовались стеараты соответствующих металлов. Возможно, что результаты, полученные с мылами других жирных кислот, будут отличаться от только что рассмотренных.

Отделение масла, безусловно, оказывает влияние на эксплуатационные характеристики консистентных смазок. Некоторое количество высвобождающегося масла улучшает смазку трущихся поверхностей; в этом смысле консистентная смазка иногда рассматривается просто как резервуар для масла. Однако при чрезмерном отделении масла через некоторое время образуется твердая лепешка загустителя, обычно мыла, которое забивает каналы, предназначенные для подвода свежего смазочного материала. Загуститель может также накапливаться на беговых дорожках шарикоподшипников, что нарушает их нормальную работу.

Влияние структуры на внешний вид смазок

Текстура консистентной смазки в значительной мере определяется размером мыльных волокон в системе. По данным Фаррингтона [29], если в смазке преобладают волокна, превосходящие по длине примерно 50 μ, то образуются волокнистые смазки с грубой текстурой. Консистентные смазки, в которых длина большинства волокон мыла не превышает 2 μ, имеют гладкий внешний вид. Продукты с волокнами длиной от 2 до 50 μ имеют, естественно, промежуточную текстуру.

От текстуры зависят эксплуатационные свойства консистентных смазок. Например, смазки с длинными волокнами меньше прилипают к стенкам тары, чем смазки с очень короткими волокнами. Поэтому при пере-

качке насосом смазки с волокнистой структурой легче извлекаются из тары, чем смазки с гладкой мазеобразной структурой. Длинноволокнистые смазочные материалы трудно набивать в подшипники качения. Кроме того, смазки с длинными волокнами могут обволакивать вал и выбрасываться из подшипника. По этой причине, как правило, предпочитают использовать консистентные смазки с умеренно длинными волокнами. Структура просвечивающих или прозрачных консистентных смазок образована очень короткими волокнами. Так, в алюминиевых консистентных смазках частицы дисперсной фазы имеют размеры около 0,1 μ. Эти смазки обычно достаточно прозрачны в проходящем свете. Дин [23] считает, что частицы, размеры которых меньше длины волны видимого света, неспособны давать сильный оптический эффект. Прозрачность алюминиевых и некоторых кальциевых консистентных смазок объясняется исключительно малыми размерами частиц их дисперсной фазы, вследствие чего они не преломляют света.

ЛИТЕРАТУРА

1. Anon., Bulletin, American Cyanamid Co., «Aluminum Stearate», 1951.
2. Amner J. W., Blott J. F. T. and Dawtrey S. Inst. Spokesman, **14**, No. 8, 7, 1950.
3. Amott Earl and McLennan L. W. Inst. Spokesman, **14**, No. 12, 7—21, 1951.
4. Arkin Lorraine and Singleterry C. R. J. Colloid Sci., **4**, 537—9, 1949.
5. Arkin Lorraine and Singleterry C. R. J. Am. Chem. Soc., **70**, 3965, 1948.
6. Arveson M. H. Ind. Eng. Chem., **24**, 71, 1932.
7. Auld S. J. M., Davies H. M. and Ellis E. C. Proc. 3rd World Petroleum Congress, vol. 7, 355, 1951.
8. Baouman Alfred. Industrie chimique, **34**, 211—13, 1947.
9. Birdsell D. H. and Farrington B. B. J. Phys. Colloid Chem., **52**, 1415, 1948.
10. Bondi A., Cravath A. M., Moore R. J. and Peterson W. H. Inst. Spokesman, **13**, No. 12, 1950.
11. Bondi A., Caruso J. P., Fraser H. M., Smith J. D., Abrams S. T., Stross F. H., White E. R. and Wilson J. N. Proc. 3rd. World Petroleum Congress, vol. 7, 373—95, 1951.
12. Boner C. J. Ind. Eng. Chem., 29, 59, 1932.
13. Boner C. J. J. Phys. and Colloid Chem., **52**, 1383, 1948.
14. Boner C. J. Inst. Spokesman, **15**, No. 1, 7, 1951.
15. Bradley W. F. Am. Mineral, **25**, 405, 1940.
16. Brooks B. «The Chemistry of the Non-Benzenoid Hydrocarbons», Chemical Catalog Co. (Reinhold Publishing Co.), New York, 1922, p. 587.
17. Brown John A., Hudson Charles N. and Loring Lewis D. Inst. Spokesman, **15**, No. 11, 8, 1952.
18. Browning George V. Inst. Spokesman, **14**, No. 1, 10, 1950.
19. Brunstrum L. C. and Adams E. W. U. S. Pat. 2070781, Feb. 16, 1937.
20. Carver Emmett K. and Vanazer John R. J. Phys. and Colloid Chem., **51**, 751, 1951.
21. Cawley C. M. J. Inst. Petroleum, **33**, 649, 1947.
22. Coswell R. J. Master's Thesis, U. of S. Calif., 1951.
23. Dean W. K. Inst. Spokesman, **15**, No. 6, 12, 1951.
24. Diggs S. H. and Campbell F. S., Ind. Eng. Chem., 20, 828—9, 1928.
25. Doscher Todd M. and Vold R. D. J. Am. Oil Chem. Soc., 26, 515, 1949.
26. Ellis S. G. Can. J. Research, 25A, 119, 1947.
27. Evans E. A. J. Inst. Petroleum, **35**, 379, 1949; Inst. Spokesman, **15**, No. 1, 21, 1951.
28. Finlayson C. Malcolm and McCarthy P. R. Inst. Spokesman, **14**, No. 2, 13, 1950.
29. Farrington B. B. Ann. N. Y. Acad. Sci., 53 (Art. 4), 979, 1951.
30. Farrington B. B. and Birdsall D. H. Inst. Spokesman, **11**, No. 1, 4, 1947.
31. Farrington B. B. and Davis W. N. Ind. Eng. Chem., 28, 414, 1936.
32. Farrington Bruce B. and Humpreys Robert L. Ind. Eng. Chem., **31**, 230—5, 1939.

33. Fitzsimmons Vincent G., Merker Robert L. and Singleterry Curtis R. Ind. Eng. Chem., 44, 556, 1952.
34. Freuler H. C. U. S. Patent 2266544, Dec. 16, 1941.
35. Gallay W. and Puddington I. E. Can. J. Research, 21B, 202, 1943.
36. Ibid., Can J. Research, 21B, 211, 1943.
37. Ibid., Can. J. Research, 22B, 76, 1944.
38. Ibid., Can. J. Research, 22B, 90, 1944.
39. Ibid., Can. J. Research, 22B, 155, 1944.
40. Ibid., Can. J. Research, 22B, 173, 1944.
41. Ibid., Can. J. Research, 26B, 155, 1948.
42. Gallay W., Puddington I. E. and Tapp J. S. Can. J. Research, 21B, 230, 1943.
43. Ibid., Can. J. Research, 22B, 66, 1944.
44. Gardner K. W. et al. J. Phys. Chem., 49, 417, 1945.
45. Gray V. R. and Alexander A. E. J. Phys. and Colloid Chem. 53, 9, 1949.
46. Hain G. M., Jones D. T., Merker R. L. and Zisman W. A. Ind. Eng. Chem., 39, 500, 1947.
47. Hattiagdi G. S. J. Sc. Ind. Research (India), 4, 489, 1946.
48. Hauser Ernst A. U. S. Pat. 2531427, Nov. 28, 1950.
49. Hoeppler F. Fette U. Seifen, 49, 700, 1942.
50. Herschel W. H. Proc. ASTM, 33—1, 343, 1933.
51. Hotten B. W. Lubrication Eng., 8, 244, 1952.
52. Ibid., Private Communication, Nov. 4, 1952.
53. Hotten B. W. and Farrington B. B. ASTM Bull., 189, 53—5, 1953.
54. Jordan John W. J. Phys. and Colloid Chem., 53, 294—306, 1949.
55. Ibid., U. S. Pat. 2531440, Nov. 28, 1950.
56. Jordan John W., Hook B. J. and Finlayson C. M. J. Phys. and Colloid Chem., 54, 1196—1208, 1950.
57. Kaufman Gus and Barnett Robert S. U. S. Pat. 2246467, June 17, 1941.
58. Kaufman Gus. Inst. Spokesman, 7, No. 10, 1, 1944.
59. Kistler S. S. J. Am. Chem. Soc., 58, 901, 1936.
59a. Ibid., J. Phys. Chem., 36, 52, 1932.
60. Klevens. J. Chem. Phys., 17, 1004, 1949.
61. Lawrence A. S. C. Trans. Faraday Soc., 33, 325, 1937.
62. Ibid., Trans. Faraday Soc., 33, 815, 1937.
63. Ibid., J. Inst. Petroleum Technol., 24, 207, 1938.
64. Ibid., J. Phys. and Colloid Chem., 52, 1504, 1948.
65. Luckenbach E. F. Jr. and Meyer H. C. Jr. Foote Prints, 17, No. 2, 3 (1945).
66. Lutz W. A., Ambrose H. A. and Gruse W. A. Paper, NLGI Annual Meeting, Oct. 1938.
67. Mardles E. W. J. and Clarke E. B. Trans. Faraday Soc., 42B, 295, 1946.
68. Marton L., McBain J. W. and Vold R. D., J. Am. Chem. Soc., 63, 1990, 1941.
69. Marusov N. Inst. Spokesman, 15, No. 5, 8—27, 1951.
70. Matthews J. B. Trans. Faraday Soc., 42B, 302, 1946.
71. McBain J. W. Mysels K. J. and Smith G. H. Trans. Faraday Soc., 42B, 173, 1946.
72. McBain J. W. and McClatchie W. L. J. Phys. Chem., 36, 2557, 1932.
73. McGee C. J. J. Am. Chem. Soc., 71, 278, 1949.
74. McLennan L. W. and Smith G. H. ASTM Bulletin, 152, 71, 1948.
75. McLennan Lester W. U. S. Pat. 2417429, March, 18, 1947.
76. McLennan L. W., Smith T. D. and Amott E. Inst. Spokesman, 14, No. 4, 10, 1950.
77. Miller Floyd L. and Morway Arnold J. U. S. Pat. 2066216, Dec. 29, 1936.
78. Moore R. J. and Cravath A. M. Ind. Eng. Chem., 43, 2892—7, 1951.
79. Morway A. J. U. S. Pat. 2477311, July 26, 1949.
80. Morway Arnold J. and Beerbower Alan. U. S. Pat. 2411587, Nov. 26, 1946.
81. Morway Arnold J. and Zimmer John C. U. S. Pat. 2453153; 2467145—146 and 147.
82. Morehouse Glenn H. Paper «Grease Milling and Deaerating», NLGI Annual Meeting, Chicago, Oct. 1951.
83. Meyer H. C. Jr. U. S. Pat. 2409950, Oct. 22, 1946.

84. Mysels K. J., личное сообщение.
85. O'Halloran, Rosemary, U. S. Pat. 2588279, March. 4, 1952.
86. Ott Thomas F. et al. U. S. Pat. 2033148; 2154383.
87. Proudfoot D. G. Inst. Spokesman, **15**, No. 9, 8—15, 1951.
88. Prasad Hattingdi and Adarkar. Proc. Indian Acad. Sci., 22A, 320, 1945.
89. Peterson W. H. and Bondi A. J. Phys. Chem., **57**, 30—35, 1953.
90. Rhodes and Wannamaker. Ind. Eng. Chem., **29**, 702, 1937.
91. Ryer F. V. Oil and Soap, **23**, 310—13, 1946.
92. Roehner T. G. and Murray G. W. U. S. Pat. 2487377—78—79.
93. Roehner T. G. and Robinson R. C. Inst. Spokesman, **10**, No. 12, 4, 1947.
94. Schultze G. R. Proc. 3rd. World Petroleum Congr., 7. 394, 1951.
95. Sheffer H. Can. J. Research, 26B, 481, 1948.
96. Smith G. H. Ph. D. Thesis, Stanford, 1946.
97. Smith Gerould. J. Am. Oil Chem. Soc., **24**, 353, 1947.
98. Smith G. H. and Ross Sidney. J. Am. Oil Chem. Soc., **23**, 77, 1946.
99. Smith G. H., Rogers L. B. and Mysels K. J. J. Am. Oil. Chem. Soc., **26**, 135, 1949.
100. Sproule L. W. and Pattenden W. C. Can. J. Research, 26F, 465, 1948.
101. Stross F. H. and Abrams S. T. J. Am. Chem. Soc., **73**, 2825, 1951.
102. Великовский Д. С. и др. Нефт. хоз., № 3, 56—61, 1938 (Refiner and Natural Gasoline Mfr., Aug. 1939).
103. Vold R. D., Grandine J. D., 2nd, and Vold M. J. J. Colloid Sci., **3**, 339, 1948.
104. Vold R. D. and Vold M. J. J. Phys. Chem., 52, 1424, 1948.
105. Vold M. J. and Vold R. D. Inst. Spokesman, **13**, 10, 1949.
106. Vold M. J., Hattiangdi G. S. and Vold R.D. Ind. Eng. Chem., **41**, 2539, 1949.
107. Vold R. D. and Smith T. D. J. Am. Chem. Soc., **73**, 2006, 1951.
108. Vold R. D., Coffer H. F. and Baker R. F. Inst. Spokesman, **15**, No. 10, 8, 1952.
109. Vold Marjorie J. and Vold Robert D. J. Inst. Petroleum, **38**, 155—163, 1952.
110. Vold Marjorie J. Inst. Spokesman, **16**, No. 8, 8, 1952.
111. Vold R. D. Private communication.

ГЛАВА 3

ПРИСАДКИ К КОНСИСТЕНТНЫМ СМАЗКАМ

1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Для улучшения эксплуатационных свойств консистентных смазок к ним обычно в небольших количествах добавляют различные соединения или вещества. В этой главе рассмотрены только те добавки, которые улучшают свойства консистентных смазок, не изменяя их структуры (о некоторых модификаторах структуры, улучшающих свойства смазок, сказано ниже). Такие добавки называются присадками.

Вебер [93] предлагает следующее определение термина «присадки», которое нам кажется очень удачным: «Присадки являются веществами, придающими смазочным материалам необходимые свойства или улучшающие их эксплуатационные характеристики». Следует иметь в виду, что одна присадка может улучшать различные свойства смазок. Ниже приводится классификация присадок по выполняемым ими функциям.

1. Антиокислительные присадки или ингибиторы окисления.
2. Деактиваторы металлов или пассиваторы.
3. Антикоррозионные присадки или ингибиторы коррозии и ржавления.
4. Присадки, повышающие водоупорность.
5. Противозадирные присадки.
6. Стабилизаторы цвета.
7. Присадки, улучшающие вязкостно-температурные свойства.
8. Депрессорные присадки.
9. Противоизносные присадки.
10. Присадки, уменьшающие волокнистость смазок.

2. АНТИОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРИСАДКИ

Отдельные авторы [20] предпочитают называть антиокислительные присадки ингибиторами. Присадки, рассматриваемые ниже, действительно являются ингибиторами в том смысле, что они в первую очередь предназначены для замедления окисления консистентных смазок.

Любая попытка изучения окисляемости сложной системы должна начинаться с рассмотрения антиокислительных свойств компонентов, входящих в ее состав. Консистентные смазки обычно представляют собой минеральные масла, загущенные мылом. В подобных системах антиокислитель должен предотвращать окисление углеводородов, входящих в состав масла; задерживать окисление цепей жирной кислоты; замедлять окисление глицерина (в том случае, если мыло было получено из глицеридов жирных кислот). Некоторые типы консистентных смазок могут быть приготовлены не на минеральных маслах, а на других смазочных жидкостях: двухосновных сложных эфирах, полигликолях, силиконовых полимерах и др. Однако эффективные антиокислители, использующиеся в обычных консистентных смазках, могут с успехом применяться и в этих случаях.

Необходимо рассмотреть также действие катализаторов, которые могут ускорять окисление смазок. Наиболее часто встречаются следующие катализаторы окисления: мыла меди, железа и свинца. Эти мыла могут присутствовать в сырье, использующемся при производстве консистентных смазок, или образовываться в результате контакта омыляемых материалов с металлическими поверхностями. Мыла, применяющиеся в качестве загустителей, хотя и в меньшей степени, также могут служить катализаторами окисления.

3. ОКИСЛЯЕМОСТЬ МИНЕРАЛЬНЫХ МАСЕЛ

Ввиду того, что смазочное масло обычно представляет собой сложную смесь различных углеводородов, трудно предсказать на основании только физических характеристик, какова будет стабильность к окислению того или иного масла. Моторные масла испытываются на окисляемость в значительно более жестких условиях, чем условия работы консистентных смазок, и, следовательно, результаты этих испытаний нельзя полностью распространить на смазки. Однако при использовании таких методик получена ценная информация. Некоторые из важнейших результатов оценки антиокислительных свойств масел интересно рассмотреть в настоящем разделе.

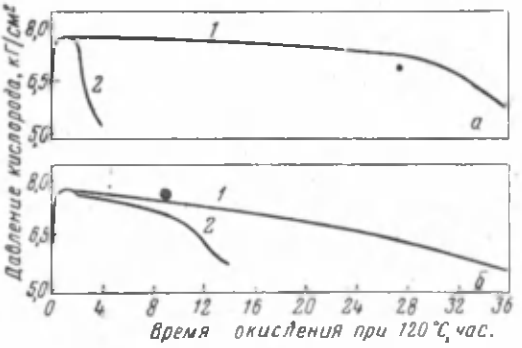


Рис. 25. Влияние степени очистки минерального масла на химическую стабильность консистентных смазок.

а — глубокоочищенное масло; *б* — малоочищенное масло; *1* — консистентная смазка + 2,5% присадки; *2* — консистентная смазка без присадки.

Дэвис и сотрудники [20] установили, что, как правило, окисление углеводородов, входящих в состав смазочного масла, может рассматриваться как автокаталитический процесс, поскольку эта реакция имеет цепной характер. Процесс окисления состоит из начального или индукционного периода медленного окисления, вторичного или переходного периода, во время которого скорость реакции быстро возрастает, и третьего периода, в котором окисление протекает с относительно высокой скоростью.

Группа исследователей во главе с Фенске [31], изучая свойства маловязких смазочных масел, установила, что, хотя скорости окисления различных масел изменяются в широких пределах, характер кривых окисления в индукционном периоде примерно одинаков. Некоторые из этих исследователей [32] сделали вывод, что скорость поглощения кислорода при повышении температуры на каждые 10° в интервале температур от 140 до 180° приблизительно удваивается.

Глубина окисления смазочных масел исследовалась Ларсеном [51]. Неингибитированные масла из калифорнийских нефтей с индексами вязкости, колеблющимися от 40 до 85, окислялись при 150°. Было установлено, что 100 *г* масла поглощают от 2800 до 3010 *см*³ кислорода. В тех же условиях дистиллятное масло средней вязкости из мидконтинентской нефти поглощало 3233 *см*³ кислорода.

Макдональд и Дреэр [60] утверждают: «Скорость поглощения кислорода консистентными смазками, приготовленными на высоко очищенных минеральных маслах из одной и той же нефти, прямо пропорциональна степени очистки масла». Они полагают, что при нормальной кислотной или селективной очистке масла из него удаляются наиболее легко окисляемые соединения, в результате чего достигается значительное повышение стабильности масла к окислению. Чрезмерная же очистка приводит к снижению

стабильности масла к окислению. Например, стабильность белых масел к окислению так же мала, как и дистиллятов. На рис. 25 видно, что консистентная смазка, приготовленная на высокоочищенном масле, имеет меньшую стабильность к окислению, чем смазка на менее очищенном масле (кривые 2).

4. ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НА ОКИСЛЯЕМОСТЬ МАСЕЛ

Хотя влияние химического состава масел на скорость их окисления исследовалось достаточно широко, в настоящее время еще трудно говорить о закономерностях окисления различных фракций смазочных масел. Обобщение части этих работ приводится ниже.

Дэвис и сотрудники [20] исследовали окисляемость мидконтинентского дистиллята ($\nu_{38,9^\circ} = 140$ *сст*). Масло подвергалось селективной очистке фурфуролом. О глубине очистки судили по изменению индекса вязкости масла. Результаты определения индукционных периодов окисления очищенных и неочищенных масел приведены в табл. 5. Из таблицы видно, что при первом экстрагировании фурфуролом из масла удаляются наиболее легко окисляющиеся вещества, а естественные ингибиторы сохраняются. Это приводит к увеличению индукционного периода окисления масла. При дополнительной очистке масла естественные ингибиторы, очевидно, удаляются.

Таблица 5

Влияние глубины селективной очистки на индукционный период окисления и индекс вязкости масла

Масло	Индекс вязкости	Индукционный период окисления, мин.
Исходное масло	63	70
Масло после 1-го экстрагирования фурфуролом	90	267
Масло после 2-го экстрагирования	96	146
Масло после 3-го экстрагирования	98	60
Масло после 4-го экстрагирования	107	37

Фенске и сотрудники [31] исследовали окисляемость семи фракций, отобранных из 124 масляных фракций, полученных при вакуумной перегонке и селективной очистке базового масла. Три фракции содержали незначительные количества ароматических углеводородов и имели относительно высокие индексы вязкости. Остальные четыре фракции отличались высоким содержанием ароматических углеводородов и относительно низкими индексами вязкости. Первые три фракции поглощали в течение 50 час. значительно больше кислорода, чем последние четыре. Исходное масло, являвшееся промежуточным по составу между двумя упомянутыми группами, имело значительно бо́льшую стабильность к окислению, чем любая из испытывавшихся фракций.

Хотя эти исследователи [31] указывают на трудность изучения процесса окисления смазочного масла, они, по-видимому, соглашаются с фон Фуксом и Даймондом [90] в том, что смазочные масла, содержащие оптимальные количества ароматических углеводородов, имеют максимальную антиокислительную стабильность. Это объясняет результаты, приведенные в предыдущем параграфе.

Фенске и сотрудники [32] определяли поглощение кислорода двумя неочищенными маслами и теми же маслами, очищенными активированной глиной. Первое маловязкое дистиллятное масло имело высокий индекс

вязкости и относительно низкое содержание ароматических углеводородов. При 150° индукционный период окисления этого масла равнялся 6 час. После очистки индукционный период снизился до 1 часа. Физические свойства масла при очистке почти не изменились. Из этого следует, что в данном случае отбеливающая земля удаляет из неочищенного масла естественные ингибиторы окисления.

Второе остаточное масло контактной очистки имело средний индекс вязкости и характеризовалось достаточно высоким содержанием ароматических углеводородов. При очистке этого масла глиной наблюдалось незначительное понижение плотности и вязкости. После 20 час. окисления исходное масло абсорбировало примерно в 7 раз больше кислорода, чем очищенный образец. Очевидно, в этом случае при очистке удаляются легкоокисляющиеся соединения или вещества, являющиеся потенциальными промоторами окисления.

Капф и сотрудники [45] сообщают, что они разделили масло из пенсильванской нефти на ряд фракций и установили их химический состав расчетным путем по методу Ватермана. Испытание на окисляемость некоторых фракций свидетельствует о том, что нафтены обладают наибольшей стойкостью к окислению из всех природных компонентов, содержащихся в маслах.

Зуидема [101], рассматривая влияние структуры углеводородов на скорость окисления, установил, что парафины и нафтены окисляются со средними скоростями. Введение олефинов, ненасыщенных или частично гидрированных моноароматических циклов в молекулу этих углеводородов увеличивает скорость окисления, так же как добавление фенильной группы к концу длинной парафиновой молекулы. В то же время присутствие нафталиновых ядер оказывает противоположное действие, стабилизируя молекулы углеводородов. Эти факты могут быть объяснены наблюдениями Ларсена и сотрудников [49], которые показали, что ароматические углеводороды нафталинового ряда более стабильны, чем гомологи бензола, благодаря ингибитирующему действию их продуктов окисления (нафтолы в первом случае, фенолы — во втором).

Те же исследователи указывают, что смесь масел может быть более стабильной, чем любой из компонентов, входящих в ее состав; менее стабильное масло в смеси не обязательно окисляется сильнее, чем более стабильное. Зуидема [101] считает, что взаимодействие различных соединений играет важную роль в определении скорости окисления смесей углеводородов, подобных смазочным маслам. По данным этого исследователя, скорость окисления смеси, как правило, не является средней скоростью окисления отдельных компонентов. При этом компонент, очень стабильный в чистом виде, может оказаться наиболее нестабильным при окислении его в смеси с другими компонентами.

Из сказанного видно, что знание физических свойств исходного сырья или методов очистки смазочных масел недостаточно для правильного предсказания стабильности смазочных масел к окислению. Зачастую масла, очищенные обычным способом, т. е. обработанные серной кислотой и отбеливающими глинами, могут оказаться такими же стабильными к окислению, как некоторые масла более глубокой очистки.

5. ОКИСЛЯЕМОСТЬ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

Грациани и сотрудники [39] утверждают, что мононепредельные жирные кислоты (например, олеиновая кислота) в отсутствии катализаторов отличаются хорошей стабильностью к окислению. Ими сравнивались две жирных кислоты, полученные из жира морских животных, первая из которых имела иодное число 20, а вторая содержала 1,6% высоконепредельных жирных кислот и имела иодное число 30. При испытании в одних и тех же условиях первый образец поглощал 250 $см^3$ кислорода через 250 час., второй образец поглощал то же количество кислорода в течение 85 час.

Эти исследователи [39] указывают, что срок хранения жирных кислот оказывает большее влияние на их стабильность, чем уменьшение иодного числа ниже 20. При снижении иодного числа сначала до 10, а затем до 2 время поглощения 250 $см^3$ кислорода увеличивалось соответственно лишь на 10 и 15 час. При хранении в матерчатых мешках в течение 6 месяцев стеариновой кислоты двойного прессования и кислот, выделенных из гидрированного жира американских сельдей, время поглощения одинакового количества кислорода снижается примерно вдвое по сравнению со свежими кислотами соответствующих сортов. Учитывая этот факт, к товарной стеариновой кислоте иногда добавляют антиокислители.

Следовательно, консистентные смазки, обладающие высокой стойкостью к окислению, следует готовить на базе омыляемых продуктов, содержащих незначительное количество высоконепредельных соединений или совсем не содержащих их.

6. ОКИСЛЯЕМОСТЬ ГЛИЦЕРИНА

Хотя некоторые жиры содержат естественные антиокислители, последние либо присутствуют в недостаточных количествах, либо разрушаются во время омыления. Глицерин в консистентных смазках может окисляться, особенно при повышенных температурах. Ввиду того, что конечные продукты окисления глицерина представляют низкомолекулярные кислоты, обладающие повышенной агрессивностью к металлам, они могут образовывать с металлами катализаторы окисления. Во всяком случае консистентные смазки, содержащие глицерин, как правило, труднее защитить от окисления. При необходимости получить стабильные смазки в качестве омыляемых компонентов следует применять в первую очередь жирные кислоты.

7. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПРОЦЕСС ОКИСЛЕНИЯ

Установлено, что при повышении температуры увеличивается не только скорость окисления, но также может измениться механизм реакции. В статье фон Фукса и Даймонда [90] приводятся данные о количестве кислорода, поглощаемого различными смазочными маслами в зависимости от времени, при температурах 110, 130 и 155°. Кривые зависимости окисляемости от температуры имеют S-образную форму; при этом температура, соответствующая точке перегиба, повышается с увеличением содержания в масле ароматических углеводородов.

Даймонд и сотрудники [22] в связи с исследованиями окисляемо-

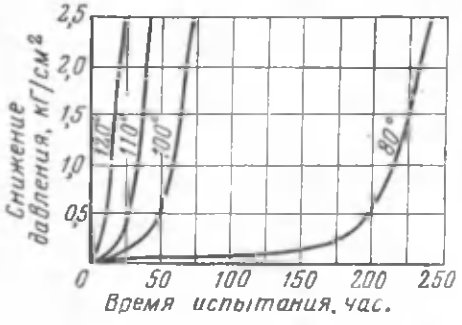


Рис. 26. Кинетика окисления консистентной смазки при различных температурах испытания.

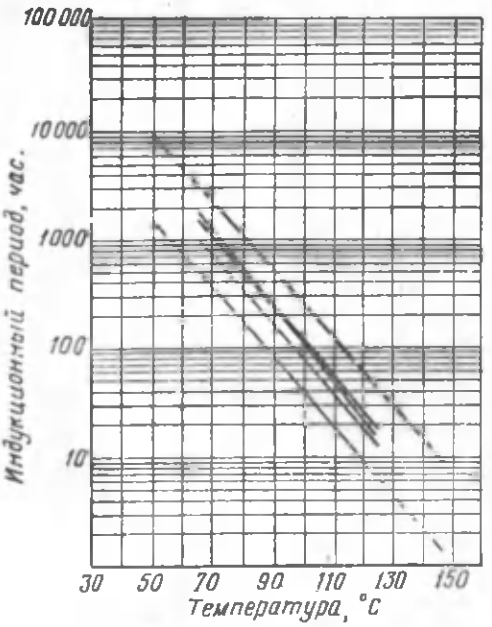


Рис. 27. Зависимость индукционного периода окисления типичных консистентных смазок для шарикоподшипников от температуры испытания.

сти смазочных масел при высоких температурах утверждали, что скорость реакции при повышении температуры от 220 до 275° увеличивается в 42 раза.

Дюваль [27] утверждает, что присадка, эффективная при повышенных температурах, может быть инертной при нормальных температурах для того же масла, наоборот, присадка, эффективная при низких температурах, может оказаться непригодной при повышенных температурах.

Райт и Миллс [97] установили, что консистентные смазки ведут себя в основном подобно маслам, т. е. при увеличении температуры время, требующееся для их окисления, уменьшается.

На рис. 26 и 27 показано изменение индукционного периода окисления натриево-кальциевых смазок, различающихся по содержанию мыла, при увеличении температуры испытания в окислительной бомбе. Из результатов, представленных на рис. 27, было вычислено, что увеличение температуры на каждые 9,7° снижает индукционный период окисления испытываемых смазок вдвое.

8. ТЕОРИЯ ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Ниже очень коротко рассмотрены некоторые теории окисления органических соединений. Муро и Дюфрес [73] одни из первых предложили объяснение механизма окисления органических веществ. Представляет также интерес более поздняя работа Мэрфи и сотрудников [74], в которой дана схема механизма автоокисления углеводородов, включающая образование свободных радикалов, и разобраны различные случаи обрыва цепной реакции.

Большинство исследователей утверждают, что первой ступенью окисления как жирных кислот, так и углеводородов является образование перекисей. Джорджи и Робертсон [37] упоминают четыре типа перекисей, из них гидроперекись является наиболее важной, потому что она образуется в результате воздействия молекулы кислорода на связь С—Н. Эта реакция, как утверждают авторы, является доминирующей при окислении масел и жиров. Поскольку характер распада углеводородной цепи при воздействии перекисей не во всех случаях определяет образование конечных продуктов окисления, была предложена следующая схема окисления: углеводород — гидроперекись — спирт — кетон — кислота — дальнейшие продукты окисления.

Вотерс [92] предполагает, что окислительные реакции должны рассматриваться как реакции дегидрогенизации. Это подтверждается тем фактом, что большинство окислительных процессов органических соединений может быть описано таким образом. Сказанное согласуется с гипотезой Доберта [18] относительно механизма окисления жирных кислот. Его предположение заключается в том, что перекиси реагируют с предельной жирной кислотой, дегидрируя ее, с образованием соответствующей двойной связи в молекуле кислоты. Это в свою очередь приводит к образованию перекисей, в последующем распадающихся на низкомолекулярные альдегиды и кислоты.

9. КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ

По данным Граццани и сотрудников [39], окисление минеральных масел или жирных кислот каталитически ускоряется в присутствии некоторых металлов или их соединений. Металлы, катализирующие окисление смазок, попадают в них обычно в виде загрязнений в процессе производства или применения в различных механизмах. К таким металлам относятся железо, медь и свинец.

Фенске и сотрудники [32] установили, что при окислении минерального масла при 130° добавка 0,0018% нафтената железа приводит к уничтожению индукционного периода окисления.

По данным Ларсена и Даймонда [50], медь, присутствующая в смазочном масле, является эффективным катализатором окисления уже при концентрациях 0,0001%. Железо является столь же активным в этом отношении. Влияние растворенных металлов на окисляемость смазочных масел показано на рис. 28.

Райт и Миллс [97] исследовали консистентную смазку, содержащую 82% масла, 15% натриевого мыла и 3% кальциевого мыла. К отдельным порциям смазки было добавлено по 2,5% опилок различных металлов. Образцы смазки с опилками, а также исходная консистентная смазка окислялись в бомбе при 80°. Результаты исследования, представленные на рис. 29, показывают, что медь, бронза, сталь и олово ускоряют окисление консистентной смазки, в то время как цинк и нержавеющая сталь замедляют его.

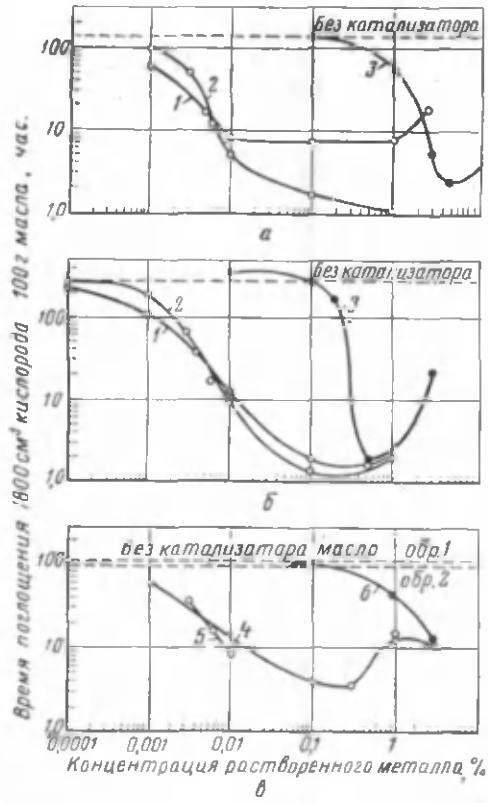


Рис. 28. Влияние растворенных металлов на стабильность масел к окислению при 150°.

а — калифорнийское масло селективной очистки; *б* — мидконтинентское масло селективной очистки; *в* — пенсильванское масло; *1* — катализатор — медь; *2* — железо; *3* — свинец; *4* — медь (масло, образец 1); *5* — железо (масло, образец 2); *6* — свинец (масло, образец 2).

Окисление консистентных смазок могут каталитически ускорять и другие вещества, отличные от металлов. Райт и Миллс [97] доказали это применительно к консистентным смазкам, описанным выше. Они проводили окисление в присутствии 2,5% коллоидального графита, пыли из воздуха и окиси цинка (рис. 30). Из рисунка видно, что коллоидальный графит и пыль ускоряют, а окись цинка задерживает процесс окисления.

Признано, что мыльные загустители в консистентных смазках также каталитически воздействуют на окисление. Бонди и сотрудники [13] утверждают, что консистентные смазки почти всегда поглощают кислород быстрее, чем их компоненты. Это свидетельствует о том, что мыло является катализатором окисления масла. При исследовании механизма окисления масел в присутствии щелочных мыл эти исследователи показали, что катализ происходит на поверхности раздела фаз мыло — масло. Одновременно было установлено, что растворенные щелочи или щелочно-земельные мыла не влияют каталитически на окисление. Высказано предположение, что мыло может ускорять окисление масел за счет адсорбции и, следовательно, дезактивации действия природных или синтетических ингибиторов, содержащихся в маслах.

Макдональд и Дреэр [60] также установили, что консистентные смазки, загущенные металлическими мылами, поглощают кислород быстрее, чем минеральные масла, входящие в состав консистентных смазок. Как показано на рис. 31, натриевая консистентная смазка обладает меньшей стабильностью к окислению, чем масло, входящее в ее состав.

Даже щелочи, используемые для омыления жиров при производстве смазок, могут быть источником внесения катализаторов окисления. В ка-

честве примера можно указать на один случай применения для производства консистентных смазок гидрата окиси кальция, полученного из устричной скорлупы. Оказалось, что такие смазки легко окисляются. Исследования

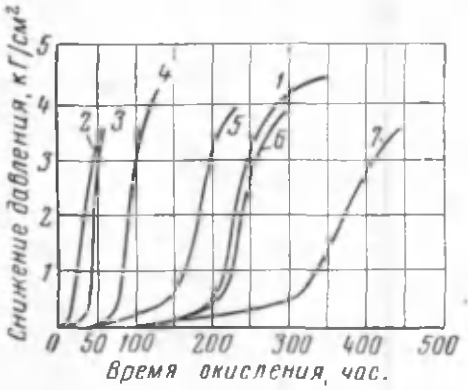


Рис. 29. Изменение индукционного периода окисления консистентной смазки при введении в нее 2,5% вес. металлических опилок.

1 — исходная смазка без наталкзатора; *2* — наталкзатор — медь; *3* — бронза; *4* — сталь SAE № 1020; *5* — олово; *6* — нержавеющая сталь 18-8; *7* — цинк.

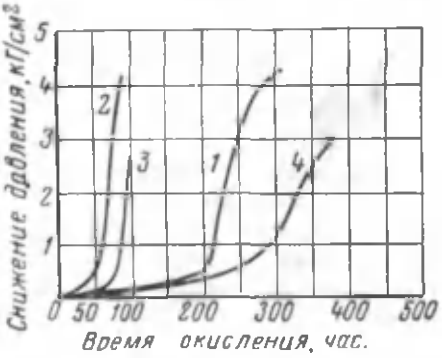


Рис. 30. Изменение индукционного периода окисления консистентной смазки при введении в нее 2,5% вес. коллоидального графита, пыли и окиси цинка.

1 — исходная смазка; *2* — наталкзатор — коллоидальный графит; *3* — пыль; *4* — окись цинка.



Рис. 31. Каталитическое влияние натриевого мыла на окисляемость консистентной смазки.

1 — минеральное масло; *2* — натриевая смазка.

показали, что эта известь содержала магний в количестве, достаточно для ускорения окисления смазочного материала.

При производстве стабильных к окислению консистентных смазок следует избегать их загрязнения даже небольшими количествами меди, железа или других металлов.

10. ИНГИБИТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ

Механизм действия антиокислителей по Зундема [101] заключается в обрыве цепной реакции окисления. Антиокислитель реагирует с «активированной» молекулой и окисляется. При этом «активированная» молекула разрушается, энергия, содержащаяся в ней, рассеивается, а цепная реакция окисления обрывается. Вследствие прекращения цепной реакции предотвращается окисление сотен или, может быть, тысяч молекул углеводородов.

Ларсен и Даймонд [50] считают, что все антиокислители должны быть разделены на «ингибиторы» и «замедлители». Ингибиторы активно обрывают реакционные цепи, вследствие чего одна молекула ингибитора спо-

собна предотвратить окисление многих молекул. Замедлитель рассматривается как соединение, которое превращается в ингибитор в процессе окисления. Согласно Ларсену [52] ингибиторы предотвращают окисление в течение значительного периода времени («индукционного периода»), после окончания которого происходит быстрое окисление. В то же время замедлители, не препятствуя относительно быстрому начальному окислению, постепенно его замедляют. Фукс и Даймонд [90] описывают действие названных выше соединений следующим образом: «Ингибитирование представляет процесс, прямо противоположный катализу и вызываемый веществами, добавляемыми к маслу или присутствующими в нем в естественном виде; автозамедление представляет процесс, противоположный катализу и вызываемый продуктами, образующимися в процессе реакции окисления».

Мэрфи и сотрудники [74] насчитывают три возможные формы конечных продуктов превращения ингибиторов, принимавших участие в реакции: а) продукты окисления ингибитора, не способные выполнять в дальнейшем антиокислительные функции; б) продукты, имеющие некоторое, хотя и пониженное, антиокислительное действие (в процессе образования полностью неактивных соединений может происходить дальнейшее окисление ингибитора); в) продукты, способные к регенерации. Последний тип ингибитора наиболее эффективен при условии, если скорость и степень его регенерации достаточно высоки. Период эффективного действия ингибитора в этом случае является функцией интенсивности его регенерации.

11. СОЕДИНЕНИЯ, ПРИМЕНЯЮЩИЕСЯ В КАЧЕСТВЕ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРИСАДОК

Почти все антиокислители, применяющиеся или рекомендуемые для уменьшения окисляемости минеральных масел, будут действовать в консистентных смазках аналогичным образом; ниже обобщены некоторые данные по их применению. Многие подобные соединения представляют ценность в качестве ингибиторов окисления жировых веществ.

Некоторые классы соединений, упоминаемые в последующих разделах, включают бесчисленное количество индивидуальных веществ. В связи с этим общие сведения о классах соединений, из которых выбираются антиокислители, представляют определенный интерес.

В одном из ранних [42] опубликованных исследований Хаслема и Фролиха, посвященных действию антиокислителей в минеральных маслах, упоминается о применении различных антиокислителей, добавляемых к белому маслу в концентрациях 0,01%. Эффективными антиокислителями оказались следующие соединения: дифенилгуанидин, β-нафтиламин, этил-α-нафтиламин, *п*-аминофенол, дифениламин, фенил-α-нафтиламин и несимметричный дифенилгидразин. Как указано далее, некоторые из названных соединений оказались эффективными присадками и для консистентных смазок.

Обзор патентов, сделанный Миллером и сотрудниками [58], показывает, что к классам соединений, наиболее часто предлагаемым в качестве антиокислителей, ингибиторов коррозии и пассиваторов, относятся различные типы фенолов, сернистые соединения, отдельные органические фосфиты и некоторые амины. В этом обзоре указывается, что некоторые гидроокиси сложных тиоэфиров, содержащие как окси-, так и сернистую группы, являются одновременно антиокислительными присадками и пассиваторами. Вообще сернистые соединения, по-видимому, пассивируют металлы и одновременно действуют в качестве антиокислителей. Алкил- и арилфосфаты являются достаточно эффективными антиокислителями и обладают в некоторой степени способностью, пассивировать металлы. Их антиокислительное действие, по-видимому, связано с наличием трехвалентного фосфора, который легко окисляется в пятивалентный и в процессе окисления обрывает цепную реакцию окисления углеводородов.

Фенске и сотрудники [32] установили, что большинство патентов по антиокислителям для смазочных масел распространяется на следующие группы соединений: а) оксисоединения (например, производные фенола, нафтолы и др); б) азотистые соединения, включающие нафтиламин, производные анилина и др.; в) сернистые соединения типа дисульфидов, сложных тиоэфиров и др.; г) металлорганические соединения; д) галоидные соединения и е) производные фосфора, мышьяка, сурьмы, селена и теллура.

Крогер [48] развивает следующие представления о влиянии строения антиокислителей для смазочных масел на эффективность их действия:

1) алифатические соединения менее активны, чем ароматические;

2) эффективность антиокислителей зависит от наличия в молекуле активных центров. К активным центрам относятся химические группы, содержащие азот, кислород, серу и др. Особенно эффективными являются группы NH_2—, NO —, HA —, HS — или S — ;

3) эффективность антиокислителей повышается при введении нескольких таких групп в ароматическое кольцо, особенно когда замещение происходит в пара-положении;

4) активность изомеров положения зависит от взаимного влияния активных групп (пространственные затруднения). α-Нафтолы (верхнее положение группы OH) более активны, чем β-нафтолы (боковое положение группы OH);

5) активность увеличивается с повышением компактности основной молекулы. Поэтому производные конденсированных циклических углеводородов (антрацена) наиболее активны.

Макдональд и Дрезр [60] сообщают, что в консистентных смазках наиболее эффективными антиокислителями являются диалкилселениды и теллуриды; алкил- и ариламины, фосфиты, окси-ароматические углеводороды и тиазины также достаточно эффективны.

По данным Бирбоуэра и Морвея [9], подбор антиокислителя для консистентной смазки зависит, в частности, от присутствия в ней следов свободной кислоты или щелочи. Они считают, что в консистентных смазках, *содержащих свободную кислоту, антиокислители фенольного типа* более эффективны, чем амины. С другой стороны, в консистентных смазках со щелочной реакцией в качестве ингибиторов окисления предпочтительнее использовать амины.

Из минеральных масел были выделены лишь незначительные количества естественных ингибиторов или замедлителей. Однако такие соединения, повидимому, относятся к тем же классам, что и искусственные антиокислители. Так, например, Денисон [21] показал, что стабильность к окислению некоторых нефтяных смазочных масел объясняется наличием в них небольших количеств естественных сернистых соединений. Фукс и Даймонд [90] установили, что высокоароматические соединения, выделенные из брайтстока и содержащие значительное количество сернистых, кислородных и азотистых соединений, сильно замедляют окисление смазочных масел.

12. СВОЙСТВА АНТИОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРИСАДОК

Антиокислители консистентных смазок должны быть: а) растворимыми в минеральных маслах; б) стабильными при максимальной температуре применения (обычно до 120°); в) стабильными к действию света, что особенно важно для слабо окрашенных консистентных смазок. Некоторые антиокислители применяются, несмотря на то, что они изменяют свой цвет под действием света.

Иногда указывают на то, что антиокислители должны действовать как восстановители, а также обеспечивать щелочную реакцию смазочного материала, в который они вводятся. Действие антиокислителя на перекиси является примером восстановительной реакции. Поскольку в процессе окисления часто образуются кислоты, щелочной характер антиокислителя является желательным.

Большинство рекомендуемых товарных антиокислительных присадок для консистентных смазок растворимы в минеральных маслах. Желательно, чтобы антиокислители были достаточно стабильными при умеренных температурах. В инструкции по применению одного антиокислителя (тетраметилдиаминодифенилметана) указано, что он наиболее эффективен при температурах, не превосходящих 105°. Другой антиокислитель не рекомендуется нагревать до температур выше 95° в течение времени, превышающего требующееся для введения его в консистентные смазки.

Примером антиокислителя, не стабильного к действию света, может служить фенил-α-нафтиламин, который под действием света становится красновато-коричневым. Существуют ингибиторы окисления, которые не меняют своего цвета на свету. Например, Морвей [67] указывает, что смесь 0,2 ÷ 1% продукта конденсации алкилфенолформальдегида аммония и 0,02 ÷ 0,5% фенил-β-нафтиламина пригодна в качестве ингибитора окисления и не ускоряет обесцвечивания консистентных смазок под действием света.

Следует указать, что консистентная смазка может применяться в условиях, отличных от тех, при которых она испытывается в лаборатории. Испытание на окисление по методу Норма-Гофман, например, проводится при 100°, а ингибитор, эффективный при этой температуре, может оказаться непригодным для применения при более высоких температурах.

13. МЕТОДЫ ВВЕДЕНИЯ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРИСАДОК И ИХ КОНЦЕНТРАЦИЯ В СМАЗКАХ

В некоторых случаях антиокислители добавляют к консистентной смазке непосредственно в процессе ее производства. В других случаях более целесообразно готовить концентрат антиокислителя в смазочном масле и добавлять к консистентной смазке требующееся количество концентрата. В любом случае температура, при которой вводится присадка, по возможности не должна превышать 95°. Большинство ингибиторов окисления являются кристаллическими или гранулированными твердыми веществами, расплавляющимися или растворяющимися в маслах при невысоких температурах. Вводить такие присадки лучше всего одновременно с добавлением к смазке последней порции масла или во время окончательного перемешивания смазки.

Многие антиокислители токсичны и попадание их на кожу недопустимо.

Количество антиокислителей, необходимое для стабилизации различных консистентных смазок, должно быть вполне определенным. Выбор оптимальной концентрации присадок производится посредством изготовления опытных партий смазок и определения стабильности их к окислению в кислородной бомбе (по методу ASTM D-942-50). Целесообразно начинать вводить антиокислители в смазочные материалы в количестве 0,1%. В некоторых случаях для получения значительного эффекта достаточно 0,05% антиокислителя; в других случаях может потребоваться повысить содержание ингибитора до 1%.

Часто целесообразно применять смесь различных антиокислителей. В некоторых случаях используют смеси комплексных соединений, содержащих аминогруппу. Одно соединение может усиливать действие другого, поэтому общее требующееся количество антиокислителей может быть меньше, чем при введении индивидуальных антиокислителей.

В большинстве патентов рекомендуемые концентрации антиокислителей изменяются в широких пределах. Однако ввиду легкой окисляемости таких продуктов избыточное содержание антиокислителя часто так же вредно, как и его недостаток. Для большинства ингибиторов окисления применительно к каждой консистентной смазке существует оптимальная концентрация. Эта концентрация может быть определена при проведении испытаний в кислородной бомбе. При концентрациях, превышающих оптимальную, эффективность действия антиокислителя уменьшается.

Изложенное выше иллюстрируется сообщением Строуна [88], который испытал две натриево-кальциевые консистентные смазки с добавками в качестве антиокислителей различных количеств 5-аминосалициловой кислоты. Время падения давления кислорода на 2,5 *кГ/см²* при испытании по методу Норма-Гофман равняется для этих двух смазок без присадок соответственно 29 и 40 час. После добавлении к смазочному материалу 0,1% антиокислителя время падения давления на 2,5 *кГ/см²* увеличивается до 79 час. При добавлении 0,5% антиокислителя к каждой консистентной смазке падение давления кислорода за 100 час. испытания для первой смазки составляет 0,35 *кГ/см²*, а для другой 0,14 *кГ/см²*. В этом случае были получены наилучшие результаты. При добавлении присадки в большей концентрации (1%) падение давления составляет 1 *кГ/см²* в течение 100 час.

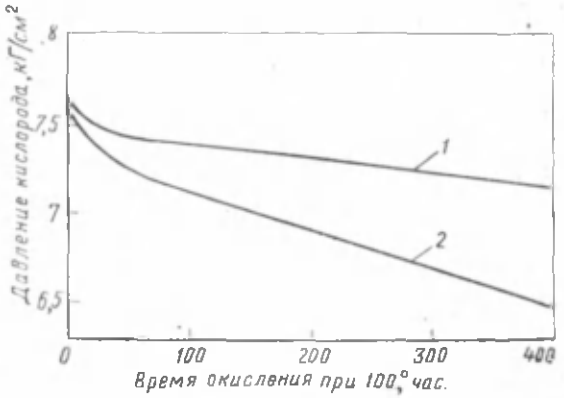


Рис. 32. Зависимость окисляемости консистентных смазок от концентрации антиокислительной присадки.

1 — консистентная смазка D (2% присадки); *2* — консистентная смазка E (5,5% присадки).

Аналогичное явление наблюдали Макдональд и Дреэр [60], которые установили, что при введении некоторых антиокислителей в количествах, превышающих оптимальную концентрацию, скорость поглощения кислорода повышается. В то же время по мере увеличения концентрации других антиокислителей наблюдается непрерывное снижение скорости окисления. Характер зависимости эффективности действия антиокислителя от его концентрации представлен на рис. 32. Следует отметить, что оптимальная концентрация для этого антиокислителя составляет 5%; для большинства ингибиторов окисления оптимум эффективности наблюдается при более низких концентрациях.

В некоторых случаях антиокислители в смазку вводят в виде раствора, для чего применяют специальные растворители. Так, Фрезер и Максвелл [35], применяя фенилендиамин, установили, что этот антиокислитель растворим в смазочном материале в концентрациях, не превышающих 0,1%. Поскольку в некоторых случаях желательна более высокая концентрация, для введения антиокислителя применяли диспергирующие агенты: спирты, этаноламины или бутил карбитол (монобутиловый эфир диэтиленгликоля). Таким образом удалось ввести в консистентную смазку бо́льшие количества присадки.

Вводить в консистентные смазки антиокислители лучше всего после окончания образования мыла. Достойна упоминания, однако, работа Хамблета [41], использовавшего различную технику добавления присадок. Он установил, что при изготовлении мыл тяжелых металлов из жирных кислот или их глицеридов введение 0,1% антиокислителя уменьшает разложение даже непредельных жирных кислот. Особенно полезно применение гидрохинона, однако и другие соединения, содержащие амино- или оксигруппы, вторичные амины, продукты конденсации аминов с карбонильными соединениями и др., достаточно эффективны.

14. ИНГИБИТИРУЕМЫЕ СМАЗОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

При подборе рецептур консистентных смазок, которые должны быть ингибитированы против окисления, желательно использовать достаточно стабильные ингредиенты. Это означает, что жировые вещества, применяемые

для производства мыла, должны содержать минимальное количество высоконенасыщенных соединений, или, другими словами, должны иметь низкое иодное число. Не следует также применять нестабильные смазочные масла.

Используемые ингредиенты в процессе производства не должны образовывать легкоокисляющихся продуктов. Фрезер [36] указывает, что консистентные смазки, содержащие литиевые мыла жирных кислот, имеют лучшие антиокислительные свойства, чем консистентные смазки, в которых мыло было получено из глицеридов. Ухудшение антиокислительных свойств последних объясняется тем, что образующийся при омылении жиров глицерин недостаточно стабилен к окислению. Сказанное в равной степени справедливо для консистентных смазок, содержащих мыла других металлов.

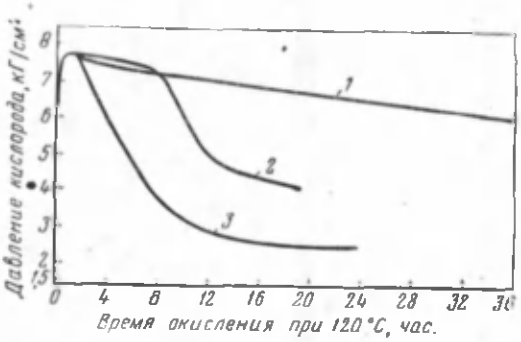


Рис. 33. Влияние степени очистки минерального масла на окисляемость натриевой консистентной смазки.

1 — консистентная смазка А (малоочищенное масло); *2* — консистентная смазка В (среднеочищенное масло); *3* — консистентная смазка С (глубокоочищенное масло).

Бирбоуэр и Морвей [9] указывают, что выбор ингибитора окисления зависит от того, содержит ли консистентная смазка следы свободной кислоты или щелочи. Обычно предпочитают выпускать стабильные смазки, имеющие нейтральную или слабощелочную реакцию. Это согласуется с опытом авторов [35, 87], которые установили, что ингибитирование кальциевых и натриевых консистентных смазок против окисления дает лучшие результаты в тех случаях, когда смазки имеют нейтральную или слабощелочную реакцию. При приготовлении стабильных натриевых консистентных смазок для подшипников качения Морвеем и сотрудниками [63] рекомендуется поддерживать содержание свободных щелочей в пределах 0,03—0,06%.

Насколько важно использование при производстве консистентных смазок, подвергаемых ингибитированию, стабильных масел, видно на рис. 33. Здесь, по данным Макдональда и Дреэра [60], показаны кривые поглощения кислорода для масел различной степени очистки, загущенных стеаратом натрия.

Райт и Миллс [97] установили, что присутствие в консистентных смазках влаги сокращает индукционный период окисления при испытании в бомбе (табл. 6). Все исследованные ими продукты были получены загущением минерального масла натриево-кальциевыми мылами. Перед проведением испытания консистентные смазки помещали в камеру, где в течение 18 дней поддерживалась влажность 95% и температура 20°.

Следует снова подчеркнуть, что стабильная к окислению консистентная смазка не должна содержать загрязнений, играющих роль катализаторов.

Из изложенного видно, что стабильность консистентной смазки к окислению повышается, если:

1) мыльный загуститель не содержит ненасыщенных жирных кислот;
2) применяемая смазочная жидкость имеет высокую стабильность;
3) содержание глицерина в смазке незначительно или равно нулю;
4) смазочное масло не содержит загрязнений, могущих катализировать процесс окисления;
5) консистентная смазка имеет нейтральную или слабощелочную реакцию;
6) содержание влаги минимально;
7) смазочный материал содержит оптимальное количество эффективного ингибитора окисления.

Таблица 6

Влияние воды на антиокислительную стабильность консистентных смазок

Показатели	Смазка № 2	Смазка № 4	Смазка № 5	Смазка № 7
Индукционный период окисления, час.:				
исходная смазка	460	580	480	—
смазка с водой	260	290	320	—
Содержание воды, %	1,5	1,0	0,75	1,25
Уменьшение индукционного периода, %	43	49	33	—
Снижение давления в бомбе прибора Норма-Гофман за 100 час., *кГ/см²*:				
исходная смазка	—	—	—	0,11
смазка с водой	—	—	—	0,18
Увеличение скорости поглощения кислорода после введения в смазку воды, %	—	—	—	60

15. АНТИОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРИСАДКИ К КОНСИСТЕНТНЫМ СМАЗКАМ

В последние годы в состав многих консистентных смазок вводят различные присадки, обычно рекомендуемые в качестве антиокислителей. Ряд антиокислителей предлагается специально для применения только в консистентных смазках. Это открывает широкие возможности для выбора подобных присадок. Определенный интерес представляют различные антиокислители, рекомендуемые для стабилизации жиров, мыл и даже каучуков, поскольку некоторые из этих присадок могут улучшать антиокислительные свойства консистентных смазок.

При производстве консистентных смазок часто используют антиокислители, известные под определенными товарными наименованиями. Описание некоторых из них дается ниже.

«Присадка 250» (*Oronite Chemical Co.*) — *органическое соединение*, содержащее примерно 16,1% селена. Эта присадка эффективна в качестве антиокислителя для консистентных смазок при концентрациях от 2% и выше.

«Аджерит Сталит» (R. T. Vanderbilt Co.) рекомендуется для продуктов, которые должны иметь высокую антиокислительную стабильность и не вызывать коррозию меди; она состоит из смеси алкилированных дифениламинов.

«Ингибитор Калко МВ» (American Cyanamid Co.) представляет тетраметилдиаминодифенилметан. Этот антиокислитель рекомендуется применять в концентрациях от 0,1 до 0,5%. Кроме антиокислительного действия, он обладает тенденцией деактивировать металлические поверхности.

Ди-*трет*-бутил-*п*-крезол (Koppers Co.) в концентрации от 0,1 до 1,0% предотвращает или значительно задерживает образование кислот в смазочных маслах при умеренных и низких температурах. Этот продукт является эффективным антиокислителем для синтетических смазочных жидкостей, например, для сложных диэфиров. По-видимому, такой же продукт или аналогичное соединение выпускается под названием «Ионол» (Shell Chemical Co.). Указывается, что последнее соединение представляет собой трехзамещенный фенол, имеющий алкильные группы в положении 2, 4 и 6.

«Сантолюб 31» (Monsanto Chemical Co.) представляет собой алкилфенолфосфит. Указывается, что он является эффективным антиокислителем для нефтяных продуктов в концентрациях от 0,25 до 0,5%.

«Тенамен II» (Eastman Chemical Product), рекомендуемый для стабилизации бензина, оказался эффективным и в случае консистентных смазок. Этот продукт состоит из смеси фенилендиаминов.

«Ортолеум 300» (E. I. du Pont de Nemours and Co.) состоит из смеси аминов и, по имеющимся сведениям, является также деактиватором металлов.

«Паранокс 441» (Enjay Co.) представляет собой триалкилфенол.

«Антиокислитель 77-0» (Sharples Chemicals, Inc.) является дибутилдитиокарбаматом цинка.

Приведенный здесь список не является полным; можно ожидать, что для стабилизации консистентных смазок будут предлагаться новые ингибиторы. Ввиду большого разнообразия состава и свойств компонентов консистентных смазок перед использованием товарных антиокислителей должны проводиться соответствующие испытания.

Переходя к детальному рассмотрению соединений, предложенных в качестве антиокислителей консистентных смазок, по-видимому, целесообразно упомянуть антиокислители, рекомендуемые для основных типов консистентных смазок, и привести там, где это возможно, сведения о результатах их применения.

Антиокислительные присадки к алюминиевым смазкам

В алюминиевых консистентных смазках антиокислители, как правило, не применяются. Это зависит, по-видимому, от двух следующих причин: во-первых, алюминиевые смазки редко применяются при температурах, превышающих 65°, во-вторых, алюминиевые консистентные смазки используются прежде всего в качестве смазочных материалов для узлов трения шасси, т. е. там, где замена смазочного материала происходит часто, и поэтому продолжительность службы смазочного материала не является существенным фактором. Можно указать также, что, поскольку алюминиевые консистентные смазки содержат значительные количества жирных кислот, они менее восприимчивы к действию антиокислителей по сравнению с большинством других консистентных смазок.

Тем не менее некоторыми авторами предлагалось стабилизировать алюминиевые консистентные смазки против окисления. Фрезер и Максвелл [35] установили, что введение 0,1% фенилендиамина стабилизирует консистентную смазку, загущенную стеаратом алюминия, даже в присутствии металлического катализатора. При испытании нестабилизированной смазки, в которую было введено 2,5% опилок свинцовистой бронзы, по методу Норма-Гофман при 70° давление в бомбе за 60 час. снизилось на 3,5 *кГ/см²*. Во время испытания в аналогичных условиях стабилизированной смазки давление за 360 час. упало всего на 0,14 *кГ/см²*. Наиболее эффективным антиокислителем, по-видимому, является *м*-фенилендиамин, однако применялся также *п*-фенилендиамин.

Вудворд и Аркис [96] также добились улучшения антиокислительной стабильности алюминиевых консистентных смазок в присутствии металлического катализатора. Для этой цели ими предлагается использовать смесь антиокислителей следующего состава: 0,5% фенил-β-нафтиламина, 0,25% ди-*п*-метоксидифениламина и 0,25% дифенил-*п*-фенилендиамина.

Для оценки эффективности антиокислителей во время испытания на окисление в бомбе в каждую стеклянную чашку помещали латунную пластинку площадью 4,9 *см²*. Результаты испытаний алюминиевой смазки с добавкой антиокислительных присадок представлены в табл. 7 [96].

Антиокислительные присадки к кальциевым смазкам

Обычно считают нецелесообразным ингибитировать использующиеся в больших количествах кальциевые консистентные смазки. Все же некоторые смазки этого типа содержат антиокислительные присадки.

Таблица 7

Влияние антиокислительных присадок на окисляемость алюминиевых смазок

Смазка	Присадка	Содержание присадки, %	Индукционный период окисления, час.
A	Фенил-α-нафтиламин	1,0	189
B	Фенил-β-нафтиламин	1,0	384
C	Фенил-β-нафтиламин	0,5	413
	Ди-п-метоксидифениламин	0,25	
	Дифенил-п-фенилендиамин	0,25	

Бирбоуэр и Морвей [9] показали, что после добавления антиокислителей стабильность низкотемпературной кальциевой смазки к окислению улучшается. Исследованная смазка была приготовлена загущением трансформаторного масла кальциевым мылом лярдового масла (10%) и содержала избыток свободной гидроокиси кальция. Индукционный период окисления неингибитированной консистентной смазки при испытании в бомбе составлял 4 часа. После добавления 0,1% гваякола индукционный период увеличился до 54 час., а после добавления 0,1% фенил-α-нафтиламина до 75 час.

Фрезер и Максвелл [35] испытали консистентную смазку, содержащую 16% кальциевого мыла, 82,9% минерального масла и 1% воды с добавкой и без добавки 0,12% фенилендиамина. Не приводя конкретных данных по изменению поглощения кислорода или индукционного периода, авторы, однако, указывают, что присадка стабилизирует консистентную смазку против окисления. Фрезер и Максвелл не оговаривают, какой тип фенилендиамина использовался в работе. Однако в связи с испытанием других смазок было указано, что наиболее эффективным антиокислителем для консистентных смазок оказался *м*-фенилендиамин.

При разработке рецептуры кальциевой консистентной смазки, которую предполагали получать непрерывным способом, Циммер и Морвей [99] использовали фенил-α-нафтиламин (0,5%) и нафтенат цинка (0,5%). Нафтенат цинка одновременно с жирными кислотами смешивали с 75% общего количества масла. Фенил-α-нафтиламин и требующееся количество извести растворяли в остатке масла. После приготовления обе смеси направляли в смесительный насос. Фенил-α-нафтиламин и нафтенат цинка, несомненно, применяли в качестве антиокислителей. Никаких указаний относительно эффективности этих присадок не имеется.

Циммер и Морвей [99] использовали ту же комбинацию антиокислителей и для производства кальциевой консистентной смазки при периодическом процессе изготовления. В этом случае, как утверждают авторы, фенил-α-нафтиламин может вводиться совместно с цинковым мылом.

О'Галлоран [79], а также Спроул и сотрудники [86] добавляли к кальциевым консистентным смазкам на комплексных мылах в качестве ингибитора окисления 0,5% фенил-α-нафтиламина.

Антиокислительные присадки к литиевым смазкам

Ввиду того, что литиевые консистентные смазки находят широкое применение в качестве универсальных смазок, в них часто вводят антиокислительные присадки. Ниже кратко рассмотрены соединения, применявшиеся для этой цели некоторыми исследователями. Вудс и Плантфебер [95] при изготовлении литиевых консистентных смазок с содержанием от 0,01

до 0,5% свободной жирной кислоты вводили в них 0,01—2% антиокислительной присадки, состоящей из N-алкилированных *п*-фенилендиаминов и полициклических ароматических аминов. Одна консистентная смазка, упоминавшаяся авторами, содержала 0,2% фенил-*α*-нафтиламина. О свойствах различных антиокислителей можно судить по данным, приведенным в табл. 8 [95], в которой показано, насколько увеличивается стабильность консистентных смазок к окислению после введения антиокислительных присадок.

Таблица 8

Влияние антиокислительных присадок на окисляемость литиевых смазок

Присадка	Содержание присадки, %	Снижение давления в бомбе прибора Норма-Гофман, *кГ/см²*	Время окисления, час.
Без присадки	—	0,35	3
Фенил-*α*-нафтиламин	0,1	0	100
	0,1	0,35	210
	0,25	0	100
	0,25	0,35	450
Фенил-*β*-нафтиламин	0,1	0,35	85
	0,25	0	100
	0,25	0,35	610
N-N'-дибутил-*п*-фенилендиамин	0,1	0	100
	0,1	0,35	1030
Алкилфенолы с температурой кипения 200—220°	0,1	0,35	78
	0,25	0,18	100
	0,25	0,35	130

Льен [54] предлагает применять в качестве ингибиторов окисления фенил-*α*-нафтиламин или *п*-фенилендиамин, не указывая, однако, рекомендуемых концентраций присадок. Фрезер [36] также утверждает, что фенилендиамин и особенно *м*-фенилендиамин в концентрациях от 0,01 до 0,1% ингибитирует против окисления литиевые консистентные смазки, полученные на базе жирных оксикислот.

Эшборн и Пуриер [2], перечисляя эффективные ингибиторы окисления литиевых консистентных смазок, упоминают диаминодифенилметан, дифениламин и фенол-*α*-нафтиламин. Ими предложена рецептура смазки, содержащей 0,5% фенил-*α*-нафтиламина. Эшборн, Барнет и Пуриер [3] также рекомендуют добавлять в литиевые консистентные смазки, приготовленные на смеси минерального масла и сложных диэфиров 0,5% фенил-*α*-нафтиламина. Тот же ингибитор в той же концентрации применялся Пуриером и Эшборном [2] и для другой литиевой консистентной смазки.

Можно указать и другие литературные источники [2, 83], согласно которым для стабилизации литиевых консистентных смазок рекомендуется использовать 0,5—1,0% фенил-*α*-нафтиламина.

В качестве антиокислительных присадок для литиевых смазок предлагались также и другие соединения, отличные от рассмотренных выше.

Для стабилизации литиевых смазок, приготовляемых на смесях сложных эфиров и силиконовых жидкостей, Меркер [56] добавлял 0,2% 4-*трет*-бутил-2-фенилфенола. При испытании этой консистентной смазки в бомбе по методу Норма-Гофман давление кислорода за 500 час. снизилось на 0,11 *кГ/см²*.

Фаррингтон и Лейда [30] предлагали для ингибитирования литиевых консистентных смазок применять дитиокарбаматы многовалентных металлов в количестве от 0,1 до 5%. При этом могут быть использованы: дибутилдитиокарбамат цинка, метилоктилдитиокарбамат цинка, диамилдитиокарбамат цинка, дицетилдитиокарбамат цинка или дитиокарбаматы неф-

тяного происхождения кальция, цинка, кадмия и олова. В результате испытаний литиевых консистентных смазок было найдено, что при добавлении бутилдитиокарбаматов цинка, кадмия, свинца и натрия индукционные периоды окисления составляют соответственно 480, 576, 648 и 150 час.

В литиевых консистентных смазках, полученных на минеральных маслах, а также на синтетических жидкостях, использовался дилаурилселенид.

Антиокислительные присадки к натриевым смазкам

Приводимые ниже данные свидетельствуют о том, что некоторые из соединений, применяющихся в качестве антиокислителей для других типов консистентных смазок, эффективны и для натриевых смазок. При испытании смазки, полученной загущением минерального масла 24% натриевого мыла и содержащей 0,1% фенилендиамина, по методу Норма-Гофман, давление кислорода в бомбе за 360 час. упало на 0,87 *кГ/см²*. В то же время при испытании нестабилизированной смазки падение давления за 60 час. составляло 2,24 *кГ/см²*. Наиболее эффективными присадками, по-видимому, являются *м-* или *о*-фенилендиамины.

По данным Бирбоуэра и Морвея [9], небольшая добавка гваякола (0,1%) предохраняет от окисления натриевые консистентные смазки, содержащие незначительный избыток свободной кислоты.

Морвей и Бирбоуэр [63] утверждают, что мыла олова и ряда металлов, входящих во вторую группу периодической системы элементов (бериллия, магния, цинка, кадмия, но не ртути), являются хорошими ингибиторами окисления. Особенно рекомендуется применять цинковое мыло. Отношение натриевого мыла к цинковому в смазке должно лежать в пределах от 14 : 1 до 28 : 1.

Эванс и Кельман сообщали ранее [28], что мыла некоторых металлов при окислении смазочных масел подавляют каталитическое действие железа. Лабораторные испытания показали, что наибольший эффект дает введение 0,25% олеата олова. По данным моторных испытаний, наилучшие результаты соответствуют концентрации присадки 0,1%. Для олеата хрома соответствующие оптимальные концентрации равняются 0,17 и 0,08%. Авторы указывают, что положительные результаты были получены только для олеатов олова, хрома, таллия и титана. Изменение характера жирнокислотного радикала не оказывает существенного влияния на действие присадок подобного типа.

В некоторых случаях для стабилизации натриевых консистентных смазок применяется фенил-*α*-нафтиламин. Это соединение применяли в качестве антиокислителя Баткоск [17], Морвей [64] и позже Морвей и Матужак [71]. Концентрация присадки в различных консистентных смазках может изменяться в достаточно широких пределах.

Для стабилизации некоторых натриевых консистентных смазок предлагается применять комбинации различных антиокислителей, одним из которых является фенил-*α*-нафтиламин. Бирбоуэр и Циммер [10] указывают, что после добавления фенил-*α*-нафтиламина и диизобутилфенолметиламина (по 0,5% каждого) к консистентной смазке время падения давления на 0,35 *кГ/см²* при испытании по методу Норма-Гофман увеличилось с 36 до 346 час. Добавление 1% какой-либо одной из названных выше присадок не оказывает такого влияния.

Рудель и Морвей [84] предлагают стабилизировать натриевые консистентные смазки, добавляя фенил-*α*-нафтиламин (0,1—2%) в смеси с дибензоилацетоналкилендиамином (0,1—2%), в котором алкиленовая группа представляет этилен или пропилен.

Морвей и Янг [72] предложили стабилизировать смазку, загущенную натриевым мылом сурепного масла, добавляя в нее от 0,5 до 1,5% *бис* (5-метил-2-оксифенил) сульфида. Стабилизированная смазка не изменяла цвета после выдержки на солнечном свету в течение 60 дней. В тех же усло-

виях консистентная смазка, содержащая другие ингибиторы фенольного типа, изменила свой цвет.

Армстронгом и Баткоском [1] для стабилизации кальциевых и натриевых консистентных смазок был предложен особый тип соединений — ионообменная смола, добавляемая в концентрации от 1 до 10%. Такая смола применяется в виде порошка, проходящего через сито 200 меш. Присадку смешивают с консистентной смазкой на холоду. Ионообменные смолы, по-видимому, нейтрализуют вредное действие кислых продуктов, которые образуются при применении смазочного материала, особенно в условиях высоких температур. При окислении консистентной смазки, приготовленной на жирных кислотах говяжьего сала в приборе Норма-Гофман, наблюдалось изменение ее реакции. Если до испытания смазка содержала 0,04% свободной щелочи, то после окисления было отмечено появление 2,4% свободных кислот. После добавления катионобменной смолы (видимо, соли органической кислоты) и аналогичного испытания на окисление содержание свободной кислоты снизилось до 1,1%.

Антиокислительные присадки к бариевым и стронциевым смазкам

В патентах, касающихся производства и рецептур бариевых или стронциевых консистентных смазок, не указывается на применение антиокислительных присадок. Однако Ворс и Мак Леннан [98] отмечают, что стабильность к окислению стронциевых консистентных смазок может быть обеспечена теми же способами, что и в случае обычных консистентных смазок.

О'Галлоран [79] стабилизировал стронциевую консистентную смазку, содержащую различные сульфонаты, добавляя 0,5% фенил-α-нафтиламина. При испытании смазки в приборе Норма-Гофман давление падало на 0,35 *кГ/см²* за 246 час.

Несомненно, что бариевые мыла оказывают некоторое влияние на эффективность антиокислителей, с успехом применяемых в мыльных консистентных смазках других типов. Однако, как указано в следующем разделе, такие антиокислители удовлетворительно стабилизируют консистентные смазки, загущенные смесью бариевого и какого-либо другого мыла.

Антиокислительные присадки к смазкам на смешанных мылах

Антиокислители, предлагаемые для консистентных смазок смешанного основания, аналогичны антиокислителям, применяющимся в смазках, загущенных только одним мылом. Ниже рассмотрены некоторые из рекомендованных антиокислителей. С целью изучения антиокислительных свойств смесей фенил-α-нафтиламина и цинкового мыла Морвеем и Циммером [62] был приготовлен и испытан ряд консистентных смазок литиево-алюминиевого основания. Наиболее удовлетворительные результаты были получены при добавлении по 0,5% каждой присадки (табл. 9).

Морвей и Циммер [61] добавляли к литиево-бариевым консистентным смазкам либо 0,2% фенил-α-нафтиламина, либо по 0,4% фенил-α-нафтиламина и нафтената цинка.

В качестве антиокислителя литиево-натриевой консистентной смазки Баткоск [16] использовал 0,1% *м*-фенилендиамина.

Бирбоуер и Морвей [9] показали эффективность применения гваякола для стабилизации консистентных смазок на смешанных мылах, содержащих свободную кислоту, и фенил-α-нафтиламина для таких же смазок, содержащих свободную щелочь. Индукционные периоды окисления натриево-алюминиевых, натриево-бариевых и натриево-кальциевых консистентных смазок, содержащих различные антиокислительные присадки, представлены в табл. 10.

Таблица 9

Влияние антиокислительных присадок на окисляемость литиево-алюминиевых смазок

Присадка	Содержание присадки, %	Снижение давления в бомбе прибора Норма-Гофман, $кГ/см^2$	Время, окисления, час.
Без присадки	0	0,28	8
Нафтенат цинка + фенил-α-нафтиламин	0,5 0,5	0,35	300
То же	0,5	0,91	500
» »	0,5		
» »	0,5	0,35	132
» »	0,2		
Фенил-α-нафтиламин . . .	0,2	0,35	18
То же	0,2	1,05	62
» »	0,5	0,35	40
» »	0,5	0,70	70
Нафтенат цинка	0,5	0,98	10

Таблица 10

Влияние антиокислительных присадок на окисляемость консистентных смазок, *содержащих свободные кислоты или щелочи*

Загуститель	Присадка [1]	Индукционный период окисления, час.
Натриево-алюминиевое мыло, содержащее 0,5% свободной стеариновой кислоты	Без присадки	50
	Фенил-α-нафтиламин	70
	Фенил-β-нафтиламин	70
	Гваякол	288
	п-Крезол	95
Натриево-бариевое мыло, содержащее 0,14% свободной гидроокиси натрия	Без присадки	45
	Фенил-α-нафтиламин	170
	Гваякол	150
Натриево-кальциевое мыло, содержащее 0,6% свободной гидроокиси натрия	Без присадки	136
	Фенил-α-нафтиламин	312
	Гваякол	174

[1] Содержание присадки 0,1%.

О'Галлоран и Кольфенбах [80] установили, что добавление 0,4% *фенил-α-нафтиламина к натриево-бариевым* консистентным смазкам достаточно для их стабилизации.

Строун [88] при испытании на окисление в приборе Норма-Гофман натриево-кальциевой консистентной смазки, стабилизированной 0,5% 5-аминосалициловой кислоты, установил, что падение давления в течение 100 час. составляет всего 0,14 $кГ/см^2$.

Антиокислительные присадки к неорганическим смазкам

В качестве загустителей консистентных смазок предложен ряд неорганических продуктов, наибольшее применение из которых нашел на сегодня силикагель. Поэтому здесь прежде всего будут рассмотрены антиокислители, применяемые для стабилизации силикагелевых консистентных смазок.

Милбергер и Сватик [59] установили, что консистентные смазки, содержащие силикагель, чрезвычайно стабильны к окислению даже без введения в их состав каких-либо ингибиторов окисления. Авторы не приводят

подробных данных по составу испытанных смазок. Указывается, что при испытании одной неингибитированной консистентной смазки в течение 196 час. по методу Норма-Гофман давление снизилось на 0,35 *кГ/см²*; при испытании той же смазки, но с добавкой антиокислителя давление на 0,35 *кГ/см²* упало за 353 час., а за время окисления 906 час. на 0,91 *кГ/см²*. Эти исследователи утверждают, что влияние антиокислителя на другие свойства консистентной смазки было незначительным.

Петерсон [81] приводит перечень антиокислителей, пригодных для применения в силикагелевых консистентных смазках, однако им не приводятся данные о концентрации и эффективности этих присадок. В качестве антиокислительных присадок он рекомендует использовать фенил-*α*-нафтиламин, фенил-*β*-нафтиламин, *α*-нафтол и кальциевую соль продукта конденсации формальдегида с *п-трет*-октилфенолом.

Консистентные смазки, содержащие в качестве загустителя силикагель, как правило, должны эффективно стабилизироваться против окисления теми же антиокислителями, что и мыльные консистентные смазки, хотя частичная адсорбция присадок на загустителе может снизить их эффективность.

Антиокислительные присадки к бентонитовым смазкам

Продукты обработки бентонитовых глин, известные под товарным названием «Бентон», применяются в качестве загустителей консистентных смазок. Присадки, добавляемые к таким консистентным смазкам, частично адсорбируются загустителем, и, таким образом, эффективность их действия по отношению к жидкому компоненту смазок снижается.

Несмотря на это, некоторые антиокислители являются достаточно эффективными в бентонитовых консистентных смазках, хотя, может быть, и не в такой степени, как в смазочных материалах других типов. На основании изучения антиокислительных присадок установлено [7], что наиболее эффективны в бентонитовых консистентных смазках соединения, результаты испытания которых представлены в табл. 11. Испытанные консистентные смазки были получены загущением «Бентоном 34» в количестве 7,8% мидконтинентского брайстока селективной очистки вязкостью $\nu_{100°} = 4{,}4$ *сст* и содержали 2% этилфосфата и 1% антиокислительной присадки.

Таблица 11

Влияние антиокислительных присадок на свойства бентонитовых смазок

Присадка	Пенетрация			Снижение давления в приборе Норма-Гофман за 100 час., *кГ/см²*
	непере-мешанная смазка	перемешанная		
		60 раз	1000 раз	
Тенамен 1	351	391	442	0,77
Тенамен 2	326	351	370	0,63
Тиодифениламин	312	344	364	0,63
Без присадки	305	320	347	2,59

На основании данных по величинам пенетрации смазок, представленных в табл. 11, видно, что ингибиторы окисления уменьшают загущающее действие «Бентона». Бентонитовые консистентные смазки почти всегда содержат вспомогательные диспергирующие агенты. В результате испытания окисляемости масел, загущенных «Бентоном» без добавки диспергирующих агентов

и смазок, содержащих ацетон или этилфосфат, установлено, что эти два соединения не оказывают никакого вредного действия на окисляемость испытанных продуктов.

Антиокислительные присадки к фталоцианиновым смазкам

Фталоцианиновые пигменты, по данным Фитцсимонса и сотрудников [33], слабо окисляются или практически не изменяются на воздухе при температурах до 350°. Компонентами фталоцианиновых смазок, требующими ингибитирования против окисления, являются загущаемые жидкости. Названные выше исследователи рекомендуют применять в качестве антиокислителя изопропоксидифениламин, однако наиболее эффективным антиокислителем, по-видимому, является дилаурилселенид в концентрации 1%.

Фталоцианиновые консистентные смазки готовят, как правило, загущением различных синтетических смазочных жидкостей, например, силиконов, сложных эфиров, фторуглеродов и др. Температура применения таких смазочных материалов колеблется от 150 до 250°. В этих условиях упоминавшиеся ранее антиокислители, пригодные для мыльных консистентных смазок, могут оказаться неэффективными.

Антиокислительные присадки к смазкам на синтетических маслах

Многие антиокислители, использующиеся в консистентных смазках, содержащих минеральные масла, пригодны и для консистентных смазок, приготовленных на различных синтетических маслах. Поскольку, однако, это не всегда справедливо, мы укажем некоторые соединения, наиболее эффективные для консистентных смазок, изготовленных на синтетических маслах.

По данным Уайта [94], жидкие полимеры окисей алкенов и смешанные полимеры, полученные на базе окисей и сульфидов алкенов, стабилизируются против окисления путем добавки от 0,5 до 5% пирокатехина. Стабилизируемые системы могут содержать мыла.

Вальтерс и Сиппл [91] установили, что полимеры, подобные полимерам окиси пропилена или других окисей алкенов, алкилен-гликолей и различные модификации этих соединений могут стабилизироваться против окисления путем добавки полициклических фенолов. Особо подчеркивается эффективность применения 2,3-диметил-1,4-*бис* (3,4-диоксифенил) бутана в концентрации 1%.

При изготовлении литиевых консистентных смазок на сложных эфирах Хайн и сотрудники [40] применяли в качестве антиокислителей либо дифениламин, либо 4-*трет*-бутил-2-фенилфенол (по 0,2%). Аткинс и сотрудники [4] установили, что следующие материалы являются эффективными антиокислителями для сложных эфиров и растворимы в них при —50°: анилин, дифениламин, N-(*п*-*трет*-амилфенил) этаноламин, *о*-циклогексилфенол, *п*-циклогексилфенол, *п*-фенилфенол, 4-*трет*-бутил-2-фенилфенол, 4-*трет*-бутил-*о*-крезол, *п*-*трет*-амилфенол, 6-изопропил-*м*-крезол или 4-*трет*-бутилкатехин.

Мерфи и сотрудники [74] исследовали возможность улучшения антиокислительных свойств сложных эфиров при добавлении к ним соединений типа фенотиазинов. Было установлено, что многие их этих соединений эффективны даже при температуре 175°.

Эти работы доказывают, что фенотиазины могут вводиться в консистентные смазки, применяющиеся в узлах трения электромоторов и генераторов с силиконовой изоляцией или в других агрегатах, работающих при высоких температурах.

По данным Меркера и Цисмана [57], консистентные смазки, приготовленные на силиконовых жидкостях, загущенных литиевыми мылами, могут стабилизироваться небольшими количествами обычных антиокислите-

лей. Установлено, что после введения в смазку 3% дилаурилселенида или 1% фенотиазина падение давления при испытании смазки по методу Норма-Гофман в течение 100 час. при 150° равняется соответственно 0 и 0,07 *кГ/см²*. Для предотвращения образования зернистой текстуры в состав некоторых из этих консистентных смазок при температурах 160—175° вводили 1% изопропоксидифениламина. Целесообразность использования этого соединения была указана в патенте Мак-Грегора и сотрудников [55], которые установили, что некоторые соединения понижают скорость гелеобразования в силиконовых жидкостях.

При изготовлении литиевых консистентных смазок на базе смесей силиконовых жидкостей и сложных эфиров Меркер и Цисман [57] в качестве антиокислителей использовали 4-*трет*-бутил-2-фенил-фенол, дилаурилселенид или фенотиазин.

Для улучшения антиокислительных свойств различных синтетических смазочных жидкостей, загущенных фталоцианином меди, Фитцсимонс и сотрудники [33] добавляли к ним 1% дилаурилселенида. Они установили, что в качестве эффективных антиокислителей для мыльных консистентных смазок может быть использован совершенно особый класс соединений, а именно, некоторые полисилоксаны и сложные эфиры кремниевой кислоты. Эти соединения наиболее эффективны при температурах от 100 до 150°. По мере углубления процесса окисления ингибитирующее действие ароматических силиконов увеличивается. Предполагают, что полисилоксаны, адсорбируясь на частицах мыла, образуют свободные радикалы, способные обрывать цепную реакцию антоокисления. Антиокислительное действие этих соединений в отсутствии металлических мыл равно нулю.

Практически применялись четыре полисилоксановых жидкости, производимые Dow-Corning Corporation, а именно: DC-500 (метилполисилоксан), DC-550 (ароматический метилфенилполисилоксан), DC-702 (высокоароматический метилфенилполисилоксан) и DC-710 (высокоароматический метилфенилполисилоксан). Эффективность этих соединений увеличивается в приведенном выше порядке, что соответствует возрастанию ароматичности соединения. Испытывались также другие кремнийсодержащие соединения; из них особенно эффективными антиокислителями оказались тетрафенилсиликат и циклогексилсиликат.

Большая часть работы, опубликованной Фитцсимонсом и сотрудниками [33а], касалась сложных двухосновных эфиров, загущенных стеаратом лития. Кроме того, ими исследовалась стабилизация смесей сложных эфиров, загущенных другими мылами. Антиокислительное действие присадок возрастает с увеличением каталитической активности мыла. В большинстве случаев концентрация силиконов в смазке составляет 1% или несколько выше.

16. ВЛИЯНИЕ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРИСАДОК НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМАЗОК

Антиокислители могут действовать как модификаторы структуры консистентных смазок.

Эванс [29] указывает, например, что в присутствии фенола длина мыльных волокон в натриевых консистентных смазках увеличивается, в присутствии резорцина волокна укорачиваются. При введении в смазку гидрохинона мыльные волокна распадаются. Все это необходимо учитывать при добавлении фенольных антиокислителей к натриевым смазкам.

Хайн и сотрудники [40] вводили в литиевые консистентные смазки, приготовленные на основе силиконовых жидкостей, изопропоксидифениламин не только для улучшения их антиокислительных свойств, но также и потому, что при этом снижалась скорость гелеобразования в жидкостях при высоких температурах.

Модификация структуры происходит не только в консистентных смазках, загущенных мылами. Консистенция бентонитовых смазок, например, при добавлении некоторых антиокислителей снижается (см. табл. 11).

17. ВЫВОДЫ ПО ПРИМЕНЕНИЮ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРИСАДОК К КОНСИСТЕНТНЫМ СМАЗКАМ

При описании антиокислительных присадок к консистентным смазкам ничего не говорилось об их эксплуатационных свойствах и стоимости. Дефицитность некоторых из рекомендуемых соединений является фактором, с которым необходимо считаться.

Эффективность антиокислительных присадок в значительной мере определяется по результатам испытаний смазок в приборе Норма-Гофман. Хотя такие испытания не всегда достаточно точны, они тем не менее указывают на характер поведения смазки в условиях применения или при хранении. Эти испытания подобно многим другим лабораторным анализам не могут претендовать на полное моделирование условий применения смазочных материалов. Однако, как правило, консистентные смазки, поглощающие при испытании в бомбе прибора Норма-Гофман небольшое количество кислорода, имеют достаточно хорошие эксплуатационные характеристики.

Макдональд и Дрезр [60] утверждают: «Особое поведение консистентных смазок, ингибитированных селенидами, не характеризуется полностью при испытании на окисляемость в бомбе. Это можно установить только при испытании смазок в подшипниках».

Антиокислители являются одним из наиболее дорогих компонентов обычных консистентных смазок. Цена некоторых аминов и фенольных соединений составляет от 65 до 165 центов за 1 *кг*. Эти присадки без достаточных оснований не должны заменяться более дорогими. При производстве высококачественных смазок могут применяться более дорогие ингредиенты, чем при изготовлении продуктов среднего качества. Для многих случаев применения может быть оправдано использование весьма дорогих антиокислителей.

Большинство упомянутых антиокислителей может быть получено в достаточных количествах. К сожалению, некоторые из этих соединений производятся монопольно. Поскольку некоторые антиокислители являются дефицитными, необходимо предусматривать при разработке рецептур консистентных смазок использование заменителей.

Если учесть разнообразие комбинаций масел и загустителей, применяющихся в производстве консистентных смазок, станет понятной трудность выбора наиболее эффективных антиокислителей. Все же могут быть сделаны следующие выводы.

1) В случае смазок, имеющих нейтральную или щелочную реакцию, максимальный антиокислительный эффект получается при добавлении 0,5% фенил-α-нафтиламина. Это действительно для консистентных смазок, которые применяются длительное время при температурах, не превышающих 80°. Применяя смазочные материалы при температурах до 120°, следует добавлять к ним 1% фенотиазина или 3% дилаурилселенида, которые замедляют окисление большинства типов консистентных смазок.

2) Для консистентных смазок, содержащих свободные жирные кислоты, предпочтительнее использовать фенольные антиокислители.

3) Правильно подобранная смесь двух антиокислителей более эффективна при меньшей общей концентрации, чем индивидуальные присадки.

4) Немыльные загустители могут адсорбировать антиокислители и снижать эффективность их действия.

18. ДЕАКТИВАТОРЫ МЕТАЛЛОВ

Для нейтрализации каталитического действия металлов на окисление применяют специальные присадки. Такие присадки могут быть названы антикатализаторами, однако более удобно употреблять термины, лучше

характеризующие действие подобных веществ. По Зуидема [101] и Ларсену [52], рассматриваемые присадки делятся на два класса, имеющих различное назначение, а именно: на деактиваторы и пассиваторы.

Деактиваторы сводят к нулю каталитическое действие металлов, осаждая ионы металла из растворов или образуя с металлами каталитически неактивные растворимые комплексы. Фенске и сотрудники [32] подтвердили, что каталитическая активность железа проявляется только при нахождении его в растворе масла. Ими доказан также факт образования не растворимых в масле комплексов железа с некоторыми продуктами окисления минерального масла.

Действие пассиваторов основано на образовании пленки на поверхности металла, предотвращающей непосредственный контакт масла и металла или эмиссию ионов металла в раствор. Возможно, что соединения, добавляемые к консистентным смазкам для предотвращения потемнения медных пластинок, действуют именно таким образом.

Ниже рассмотрены соединения, предложенные для применения в качестве деактиваторов металлов в смазочных материалах.

Болтон [12] установил, что некоторые органические монофосфоновые кислоты и органические дигидрофосфины предотвращают каталитическое окисление органических веществ, в том числе и консистентных смазок, вызываемое медью и ее соединениями. К рекомендуемым соединениям относятся: 2-окси-2-пропанфосфоновая кислота, 12-окси-12-трикозанфосфоновая кислота, бензолфосфоновая кислота или фенилдиоксифосфин в концентрациях от 0,001 до 0,5%.

Доуниг и сотрудники [25] сообщают о замедлении окисления смазочных масел при эксплуатации под влиянием триалкил- и триарилфосфитов, что объясняется образованием защитного слоя на металлических поверхностях деталей двигателя. Фенске и сотрудники [32] подтвердили факт деактивирующего действия подобных присадок по отношению к смазочным маслам, загрязненным железом, медью и свинцом.

Ларсен [52] указывает, что в присутствии некоторых активных сернистых соединений на медных поверхностях образуется сульфидное покрытие, которое пассивирует поверхность металла. По данным Дитриха [23], каталитическое действие меди в смазочных маслах нейтрализуется при добавлении органического соединения, содержащего азот в аминогруппе и двухвалентный атом серы, отдельно связанные с соседними углеродными атомами в открытой цепи, причем вторая валентность атома серы занята водородом или алифатическим радикалом. Типичным примером такого соединения является *бис* (*β*-дициклогексиламиноэтил) сульфид. По сообщению Нельсона и Розена [76], для получения соединений, не вызывающих коррозию меди, серусодержащие антиокислители обрабатывают фосфитами.

Доунингом и Педерсоном [26] было установлено, что небольшое количество дисалицилиденэтилендиамина полностью нейтрализует вредное влияние меди, присутствующей как в виде частиц металла, так и в виде растворенных солей. Предполагают, что нейтрализация катализатора объясняется образованием его инертных соединений с деактиватором. Ларсен [52] утверждает, что «такие диамины способны образовывать хелатные соединения с металлами». Хунт [44] считает, что деактиваторами меди могут служить следующие соединения в количестве от 0,001 до 2%: продукты реакции *о*-оксиальдегидов с полиаминами; продукты реакции *о*-оксиароматических кетонов с алифатическими полиаминами, содержащими по крайней мере две первичных аминогруппы; продукты реакции диацетильных соединений и первичных аминов.

Эванс и сотрудники [28] установили, что мыла некоторых металлов (олова, никеля, хрома, таллия или титана) подавляют каталитическую активность железа в процессе окисления смазочных масел. Наиболее эффективны олеат хрома в концентрации 0,1% или олеат олова в концентра-

ции 0,25%. Эффективность действия металлических мыл мало зависит от изменения кислотного радикала в молекуле мыла.

Другой класс деактиваторов металла, имеющих значение для консистентных смазок, по данным Бисвелла [11], включает имид щавелевой кислоты *бис* (салицилиденгидразид) и имид щавелевой кислоты *бис* (2-окси-3-метоксибензилиденгидразид). Наряду с указанными выше соединениями он рекомендует использовать обычные антиокислители.

Хейн и сотрудники [40] установили, что литиевые консистентные смазки, изготовленные на основе сложных эфиров и имеющие кислотную реакцию, вызывают потемнение медной пластинки. Если консистентная смазка имеет щелочность от 0,03 до 0,05%, считая на содержание литиевого мыла, то потемнения пластинок не происходит.

По имеющимся данным, одно из соединений, известное под названием «Ортолеум 300», действует и в качестве деактиватора металла и в качестве антиокислителя.

При производстве консистентных смазок, не вызывающих в процессе эксплуатации изменения цвета латуни, бронзы или меди, наряду с антиокислителем в состав консистентной смазки должен быть введен деактиватор металла. Добавка присадки «Ортолеум 300» в количестве от 0,2 до 0,3% достаточна для получения соответствующих смазок. При увеличении содержания этой присадки до 0,4—0,5%, введение дополнительного ингибитора окисления не требуется. Использование присадки «Ортолеум 300» возможно только для смазочных материалов, имеющих слабощелочную реакцию и не содержащих активных сернистых соединений. Хорошо очищенные масла соответствуют этим требованиям.

Опубликованных данных по сравнению сроков службы консистентных смазок, содержащих только антиокислители и содержащих как антиокислитель, так и деактиватор металла, по-видимому, не имеется. Все же следует считать целесообразным добавлять деактиваторы металла в консистентные смазки, которые должны применяться в узлах трения, имеющих латунные или бронзовые детали. Большинство государственных спецификаций США предусматривает следующее специальное испытание консистентных смазок. Полированную медную пластинку, погруженную в образец консистентной смазки, помещают в бомбу, где выдерживают в течение определенного времени (обычно 24 часа) при 100° в атмосфере кислорода. Внешний вид пластинки после испытания не должен существенно изменяться. Не допускается образование на поверхности медной пластинки черного или зеленого налета.

19. АНТИКОРРОЗИОННЫЕ ПРИСАДКИ

Коррозия металлов при их контакте с консистентными смазками может вызываться отдельными компонентами смазки, продуктами, образующимися в процессе применения, или какими-либо посторонними примесями. Так, при повышении кислотности консистентной смазки, особенно за счет образования кислот низкого молекулярного веса, возможна коррозия металлических поверхностей в узлах трения. Коррозия может происходить при попадании воды и кислорода или воды, содержащей некоторые соли (например, морской воды), в смазочные материалы или при проникновении этих агентов через смазочную пленку.

Антиокислительные присадки частично предохраняют от коррозии металлические поверхности. Некоторые исследователи считают, что опасность ржавления в щелочной среде уменьшается. Если это так, то необходимо производить консистентные смазки, содержащие свободную щелочь или мыла, способные гидролизоваться с образованием щелочной среды.

Чтобы смазки выдерживали испытания в камере влажности и по методу соленой струи, предусмотренные некоторыми государственными спецификациями: MIL-G-10924, MIL-G-15793 или MIL-G-16908, они должны содержать определенные присадки.

Кауфман [46] утверждает, что к таким присадкам относятся сульфонаты, свинцовые мыла и некоторые эмульгаторы.

Макдональд и Дрезр [60] указывают, что в качестве антикоррозионных присадок (ингибиторов ржавления) предлагались амины, соли аминов, сульфонаты и нафтенаты металлов, сложные эфиры и поверхностно-активные соединения неионного характера. Эти исследователи считают, что эффективность подобных веществ связана с их сродством к металлическим поверхностям или со снижением поверхностного натяжения на поверхности раздела вода — смазка. Следует обратить внимание на тот факт, что действие антикоррозионных присадок зависит от состава консистентной смазки, к которой они добавляются.

Проведенные работы по изучению антикоррозионных свойств масел пролили свет на ряд вопросов, связанных с предотвращением ржавления металлов. Работы Бейкера и сотрудников [5, 6], охватывающие теорию вопроса, испытания и рецептуры ингибиторов ржавления полярного типа, представляют значительный интерес.

Большинство патентов по антикоррозионным присадкам относится только к маслам. Однако имеется некоторое количество патентов по антикоррозионным присадкам для консистентных смазок. Для улучшения антикоррозионных свойств в консистентные смазки предлагается вводить от 0,2 до 5% цинковой соли сульфонафтеновой кислоты [82]. Для этой же цели могут использоваться как мыла, так и жирные кислоты. Например, рекомендуются следующие присадки: от 0,05 до 5% растворимой в масле соли щелочного металла и жирной кислоты; от 0,1 до 5% обезвоженного осерненного касторового масла; от 0,1 до 5% соли щелочного или щелочно-земельного металла. Вместе с этими присадками вводят жидкие растворимые в масле свободные жирные кислоты в количестве, по крайней мере эквивалентном содержанию мыльных присадок или касторового масла [85].

Консистентная смазка, использующаяся при эксплуатации буровых установок, содержит в качестве антикоррозионных присадок от 0,5 до 5% моностеарата сорбита с добавкой от 0,25 до 10% моноолеата сорбита или моноолеата пентаэритрита, или нефтяного сульфоната для увеличения растворимости первой присадки. Очевидно, эти присадки, являясь эмульгаторами типа вода в масле, поглощают свободную влагу и переводят ее во внутреннюю фазу эмульсии.

Антикоррозионными присадками, особенно эффективными в литиевых консистентных смазках, являются N-первичные амины, содержащие от 6 до 18 атомов углерода на молекулу (гексиламин, октиламин, децциламин, додециламин, октадециламин) и гетероциклические азотсодержащие соединения (алкилзамещенные оксазолины или оксазолиновые соли жирных кислот).

Брофи и Цисман [15] указывают, что антиокислительная эффективность жирных кислот значительно выше, чем соединений, лишенных атомов водорода в карбоксильной группе (например, спиртов, кетонов, сложных эфиров, и амидов), или химических групп, способных координироваться с металлами или их окислами. Авторы не указывают длину углеводородной цепи исследованных соединений [15], однако, поскольку применявшиеся образцы включали стеариновую и рицинолевую кислоты, можно предполагать, что кислоты низкого молекулярного веса не изучались. Установлено также, что мыла жирных кислот и многовалентных металлов и другие производные кислот являются более эффективными антикоррозионными присадками, чем кислоты. Это может быть связано с тем, что образование кислоты, необходимой для защиты обнаженной поверхности металла, обеспечивается по мере надобности за счет гидролиза мыл.

Исходя из этих же соображений, Нельсон [77] для получения продуктов, подобных консистентным смазкам, предложил загущать смазочные масла 10—25% высокомолекулярных синтетических жирных кислот. Полученный продукт может быть использован в качестве антикоррозионной

присадки. Упомянем, что при добавлении к бентонитовым консистентным смазкам приблизительно 6% кислот, полученных при окислении нефтяных фракций, антикоррозионные свойства смазок резко улучшаются.

При введении в смазочные материалы с целью предотвращения коррозии или ржавления присадок следует учитывать их влияние на структуру консистентных смазок. Сульфонаты, особенно содержащие катион металла, резко отличающиеся от металла, входящего в состав загустителя, могут вызывать размягчение структуры консистентной смазки. Добавление некоторых аминов или сложных эфиров может привести к таким же результатам.

При применении некоторых антикоррозионных присадок в консистентных смазках, загущенных «Бентоном», структура смазки также может разрушаться.

Установлено, что некоторые амины, применяющиеся в качестве антикоррозионных присадок, настолько химически активны, что разрушают пленку краски, соприкасаясь с ней. Государственная спецификация MIL-G-16908 (артиллерийского управления) характеризует применение таких присадок следующим образом: «Применение соединений и ингредиентов, которые оставляют пятна на коже человека или размягчают хромоцинковую краску и синтетические лакостойкие покрытия, нежелательно и может быть причиной браковки материала с точки зрения государственной приемки».

Подобно присадкам других типов антикоррозионные присадки в отдельных случаях более эффективны при применении в смеси с другими присадками, чем при индивидуальном применении. Например, «Плексол-305» и «Плексол-401» (продукты Rohm and Haas Co.) усиливают эффективность антикоррозионных присадок, добавляемых к консервационным маслам и консистентным смазкам.

20. ПРИСАДКИ, УЛУЧШАЮЩИЕ ВОДОУПОРНОСТЬ

Водоупорность зависит от свойств основных компонентов консистентных смазок. В некоторых случаях к смазочным материалам добавляют специальные вещества, улучшающие их водоупорность. Хоттен [43] заявляет, что увеличение температуры плавления и водоупорности достигается при введении в обычную натриевую консистентную смазку от 0,5 до 3% полимерных соединений молекулярного веса от 10000 до 20000, содержащих карбоксильные группы, часть из которых омыляется. К таким полимерам относятся щелочные или щелочно-земельные соли полимеризованного амил-, октил-, додецил- или гексадецилметакрилата или эфиры полипентаэритрита, полиглицерина и пиромеллитовой кислоты и жирных кислот соевого масла.

Поскольку неорганические силикагелевые консистентные смазки чувствительны к воде, был предложен ряд присадок, улучшающих их водоупорность. Целесообразно упомянуть о том, что гидрофобные поверхностно-активные соединения катионного характера улучшают водоупорность силикагелевых консистентных смазок. Водоупорность таких консистентных смазок детально рассмотрена в гл. 17.

21. ПРОТИВОЗАДИРНЫЕ ПРИСАДКИ

Активными компонентами большинства присадок для увеличения прочности смазочной пленки, или, как их называют, противозадирных присадок, являются соединения хлора, фосфора или серы. При большом давлении эти химические элементы реагируют с поверхностью металла и образуют пленку, которая либо выдерживает высокие нагрузки, либо предотвращает сваривание металлических поверхностей.

Соединения селена и теллура действуют так же, как и сернистые соединения. При применении свинцовых мыл совместно с сернистыми соеди-

нениями в условиях высоких давлений наблюдается образование сульфидов свинца.

Противозадирные смазочные материалы по эффективности делятся на две группы: для средних и для высоких нагрузок. Сера в присадках может присутствовать в «активной» и «неактивной» формах. Неактивные сернистые соединения не вызывают изменения цвета медной пластинки или латуни при температурах ниже 150°, в то время как в присутствии активных соединений серы пятна на поверхности этих металлов образуются уже при низких температурах. При соприкосновении противозадирных смазочных материалов с бронзовыми деталями допускается применение только неактивных сернистых соединений.

Ввиду того, что в присутствии противозадирных присадок образуются хлориды или сульфиды металлов, существует опасность абразивного износа металлов подшипников. С этой точки зрения применение подобных смазочных материалов в подшипниках качения нежелательно. Несмотря на это, противозадирные консистентные смазки часто применяются для смазывания подшипников сталепрокатных станов.

Первый противозадирный трансмиссионный смазочный материал — масло Смаковера— содержал значительное количество природной серы с добавкой свинцовых мыл. Позже в качестве серусодержащих компонентов стали применять осерненные жиры. В некоторых случаях жировые вещества обрабатывали хлоридами серы, при этом в жиры одновременно вводили два активных элемента. Применяли также смеси хлорированных парафинов и органических сернистых соединений. Многие современные противозадирные присадки являются органическими соединениями фосфора.

Масгрейв [75] упоминает следующие противозадирные присадки: хлордифениловый эфир, метилдихлорстеарат и тритолилфосфат. При производстве некоторых консистентных смазок использовались также дибензилдисульфид и ксантогенаты.

Патентная литература [89] по противозадирным присадкам весьма обширна. Например, в одном обзоре, охватывающем 200 патентов по присадкам к смазочным материалам за 1938—39 гг., большинство патентов посвящено противозадирным присадкам. Основная часть этих патентов, касается применения противозадирных присадок в жидких смазочных материалах. В данной книге рассматриваются только противозадирные присадки, предложенные для консистентных смазок.

Хунт [44] для повышения прочности смазочной пленки консистентных смазок применял трикрезилфосфат в концентрациях от 0,5 до 3%. Для той же цели Девис и Ноад [19] рекомендуют разнообразные противозадирные присадки и в том числе сложные эфиры фосфорной кислоты, нейтральные ароматические сернистые соединения, селениды, осерненные жиры или сложные эфиры, осерненные олефины с длинной цепью, сложные эфиры фосфорной кислоты, имеющие осерненные органические радикалы и хлорированные углеводороды. Пока имеются сведения о применении таких соединений лишь в литиевых консистентных смазках. Однако несомненно, что те же присадки будут эффективны и в других мыльных консистентных смазках.

Морвеем и Кольфенбахом [69] предлагались различные методы введения серы в противозадирные консистентные смазки, например, использование наряду с другими мылами щелочной соли серусодержащей гетероциклической кислоты.

В кальциевые консистентные смазки для прокатных станов иногда добавляют осерненные жиры и свинцовые мыла. В смазки, загущенные свинцовыми мылами, например, оксистеаратом свинца, предложенным Фрезером [35а], и предназначенные для применения в узлах трения прокатных станов, как правило, вводят специальные противозадирные присадки.

Макдональд и Дрезр [60] на основании исследований, проведенных на машине Тимкен, указывают, что увеличение прочности смазочной

пленки вследствие использования противозадирных присадок в значительной степени зависит от характера загустителя консистентной смазки. Сказанное подтверждается данными, приведенными в табл. 12 (испытание проводили на машине трения Тимкен).

Таблица 12

Концентрация противозадирных присадок, необходимая для увеличения прочности смазочной пленки консистентных смазок до 16—18 *кг*

Загуститель [1]	Концентрация противозадирных присадок, % вес.	
	сера — хлор	свинцовое мыло
Кальциевое мыло	5	2,5
Литиевое мыло	10	2,5
Бентон	2	—

[1] Вязкость масла при 100° для всех консистентных смазок равнялась 15—20 *сст*.

Эти исследователи [60] обращают также внимание на уменьшение прочности смазочной пленки литиевых консистентных смазок после хранения. Данные по ухудшению противоизносных свойств двух консистентных смазок по истечении месяца хранения представлены в табл. 13. Указывают, что примерно после одного месяца снижение прочности смазочной пленки прекращается. Некоторые специальные присадки, не содержащие обычных противозадирных компонентов, стабилизируют прочность смазочной пленки литиевой консистентной смазки во времени.

Таблица 13

Влияние времени хранения противозадирных литиевых смазок на прочность их смазочной пленки (*испытание на машине трения Тимкена*)

Активный компонент противозадирной присадки	Концентрация противозадирной присадки, % вес.	Прочность смазочной пленки, *кг*	
		начальная	после 1 месяца хранения
Сера, хлор	10	18	13,5
Сера, хлор, фосфор . .	10	18	11,3
Сера, хлор + стабилизатор	10	18	18

Макдональд и Дреэр [60] указывают, что при введении противозадирных присадок часто ухудшаются некоторые эксплуатационные свойства консистентных смазок. Поэтому после добавки противозадирной присадки необходимо проверить такие показатели качества, как консистенция, температура каплепадения, коллоидная стабильность и антикоррозионные свойства.

В работе [60] не указывается на изменение качества бентонитовых консистентных смазок. Однако, как правило, при введении противозадирных присадок бентонитовые смазки размягчаются. В частности, присутствие в бентонитовых смазках свинцовых мыл сильно ухудшает их качество.

Уменьшение структурных изменений консистентных смазок при добавке противозадирных присадок может быть достигнуто путем введения этих присадок при возможно более низких температурах.

22. ПРОТИВОИЗНОСНЫЕ ПРИСАДКИ

Хотя применение в консистентных смазках присадок, уменьшающих износ, невелико, все же следует упомянуть о возможности использования и таких присадок. Бинк и сотрудники [8] утверждают, что механизм действия противоизносных присадок может отличаться от механизма действия противозадирных присадок. Действие противоизносных присадок сводится к химической полировке трущихся поверхностей, что обеспечивает равномерное распределение нагрузки и понижение местных температур и удельных давлений. Испытание на четырехшариковой машине (методика испытаний на этом приборе подробно описана в гл. 21, п. 26) белого масла с добавкой различных соединений (в концентрации 1,5%) показало, что трикрезилфосфат снижает износ в большей степени, чем дибензилдисульфид, олеиновая кислота или стеарон (дигептадецилкетон). Применение смесей присадок еще в большей степени снижает износ: наиболее эффективными комбинациями присадок являются 1,5% трифенилфосфина и 1% тристеарина или 1,5% трифениларсина и 1% мезитилгептадецилкетона.

К противоизносным присадкам, пригодным для литиевых консистентных смазок, по данным Девиса и Ноада [19], относятся растворимые в масле мочевина и производные тиомочевины (уретаны, алофанаты, карбазиды или карбазоны).

Результаты исследований противоизносных свойств масел Брофи и Цисманом [14] могут быть распространены и на консистентные смазки. Эти исследователи утверждают: «Установлена тесная связь между снижением износов и антикоррозионными свойствами некоторых полярных соединений. Хорошие полярные ингибиторы ржавления всегда являются хорошими противоизносными присадками и наоборот; однако молекулярная структура, необходимая для обеспечения оптимальных антикоррозионных свойств, не всегда совпадает со структурой соединений, имеющих наиболее высокие противоизносные свойства».

Эти авторы также установили [14], что некоторые полярные противоизносные присадки, предназначенные для работы при температурах выше 150—200°, должны химически взаимодействовать с металлом подшипника. Следовательно, предотвращение износа при высоких температурах происходит вследствие частичной коррозии смазываемых поверхностей.

23. СТАБИЛИЗАТОРЫ ЦВЕТА

Изменение цвета смазочных масел при производстве консистентных смазок даже если не приводит к снижению качества смазочного материала, все же ухудшает его внешний вид. Поэтому присадки, предотвращающие изменение цвета смазочных материалов под воздействием тепла или света, представляют определенный интерес.

По данным Миллера и сотрудников [58], алифатические амины — бутиламин, триамиламин и циклогексиламин — стабилизируют цвет смазочных масел в условиях воздействия света или тепла.

Целлер [100] установил, что очищенный парафин может быть стабилизирован по отношению к действию тепла и света путем введения от 0,001 до 0,05% полимеризованного силоксана. Такая присадка представляет интерес и для стабилизации смазочных масел.

К стабилизаторам цвета смазочных масел, предложенным Дитрихом [24] и применяющимся в концентрациях от 0,03 до 0,5%, относятся дициклогексиламиноэтилацетат или другие дициклогексиламиновые соединения, содержащие хотя бы один заместитель, относящийся к классу нитрилов, оксиметилов и сложных эфиров алифатических одноосновных кислот с оксиметильными группами. Эти химические группы должны быть непосредственно связаны с азотом аминогруппы и не должны реагировать с кислотами или со щелочами.

Доунинг и Педерсон [26] рекомендуют для тех же целей присадки, представляющие собой органические соединения типа шиффовых оснований. Рекомендуемая концентрация присадки 0,01—0,1%. Эти вещества получают при конденсации одного моля алифатического полиамина, содержащего по крайней мере две первичных аминогруппы, непосредственно присоединенные к различным углеродным атомам той же самой открытой цепи, например, этилендиамина с двумя молями альдегида (масляного альдегида или бензальдегида). При этом только одна молекула альдегида реагирует с каждой первичной аминогруппой полиамина.

24. ПРИСАДКИ, УЛУЧШАЮЩИЕ ВЯЗКОСТНО-ТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА

Для улучшения вязкостно-температурных свойств консистентных смазок к ним иногда добавляют присадки, применяемые обычно в смазочных маслах. Несмотря на то, что добавление присадки улучшает свойства минерального масла, применяемого при изготовлении смазок, можно сомневаться в эффективности действия этой присадки на свойства консистентных смазок. Один из поставщиков присадок для улучшения индекса вязкости масел высказывает следующие соображения [53]: «По нашим данным, прокачиваемость консистентной смазки при низких температурах определяется вязкостью при тех же температурах масла, входящего в ее состав. Депрессорные и вязкостные присадки улучшают свойства минеральных масел. Однако при изготовлении консистентной смазки на этом масле *эффективность действия присадок сводится к нулю* за счет их адсорбции мылом».

Рассматриваемые присадки представляют собой главным образом органические полимеры и продукты конденсации смолистого или каучукообразного характера, производящиеся под различными товарными наименованиями. Одним из таких полимеров является полиизобутилен молекулярного веса около 800 и с вязкостью 6,5 *ст* при 100°. Полиизобутилен выпускается в виде раствора в минеральном масле. Другие присадки для улучшения индекса вязкости представляют собой вольтолизованный парафин, ненасыщенные полимеризованные сложные эфиры жирных кислот и одноатомных спиртов и продукты конденсации олефиновых и диолефиновых углеводородов.

К наиболее распространенным присадкам для улучшения индекса вязкости относятся: «Акрилоид-710» и «Акрилоид HF», выпускаемые Rohm and Haas Co., «Паратон» и «Паратон W» производства Enjay Co., «Сантодекс», вырабатываемый фирмой Monsanto Chemical Co.

25. ДЕПРЕССОРНЫЕ ПРИСАДКИ

Несмотря на то, что депрессорные присадки иногда добавляют к маслам, используемым для производства консистентных смазок, целесообразность их применения сомнительна. Так, в работе [53], цитированной в предыдущем параграфе, утверждается, что эффективность действия депрессорной присадки, добавленной к смазочному маслу, после его загущения сводится к нулю. Это согласуется с данными Джорджи и О'Коннела [38], которые установили, что депрессорные присадки, использованные для облагораживания масляного сырья, применяемого в натриевых консистентных смазках, *не улучшают вязкостно-температурную характеристику этих смазок*.

Все же некоторые исследователи [68] указывают: «Известно много случаев добавления к масляному сырью депрессорных присадок с целью улучшения свойств консистентных смазок».

Товарные депрессорные присадки, выпускаемые под названиями «Акрилоид 150» (Rohm and Haas), «Парафлоу PDX или 46 X» (Enjay Co.)

и «Сантопур» (Monsanto Chemical Co.), представляют обычно одно из следующих соединений: полимеры высокого молекулярного веса, продукты конденсации нафталина, соединения типа алкилированных фенилфталатов.

26. ПРИСАДКИ, УЛУЧШАЮЩИЕ ЛИПКОСТЬ

С целью увеличения адгезии консистентных смазок применяют специальные присадки. Эти присадки придают консистентным смазкам, изготовленным на маловязких маслах, свойства, характерные для продуктов, приготовленных на маслах с высокой вязкостью. Известно также, что такие добавки сводят к минимуму утечку и разбрызгивание смазочного материала. К рассматриваемым присадкам относятся полимер изобутилена молекулярного веса порядка 100000, диспергируемый в маловязком минеральном масле, или каучук. Первоначально применяли растворы натурального каучука в масле. Латекс натурального каучука добавляли к консистентной смазке во время ее производства [47]. Иногда латекс вводили в предварительно приготовляемое алюминиевое мыло в процессе его осаждения. В последнем случае он содержался в порошкообразном мыле.

Поскольку такие полимерные присадки термически и механически нестабильны, их эффективность снижается при добавлении в смазку на ранних стадиях процесса производства. В этом случае наблюдается деструктивное разрушение полимера, связанное со снижением его молекулярного веса. Для наиболее эффективного использования присадки необходимо, если это возможно, вводить раствор полимера непосредственно перед расфасовкой консистентной смазки.

В заключение отметим, что эффективность каучука как присадки, увеличивающей липкость смазок, через несколько недель после изготовления, по всей вероятности, в результате окисления резко уменьшается.

27. АНТИПЕННЫЕ ПРИСАДКИ, ИСПОЛЬЗУЮЩИЕСЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ КОНСИСТЕНТНЫХ СМАЗОК

Антипенные присадки применяют при проведении процесса омыления в открытых котлах. Используя антипенную присадку, Огден и сотрудники [78] в результате резкого понижения пенообразования добились двукратного увеличения использования объема котла при варке консистентной смазки. В качестве антипенной присадки использовали полимер диметилсиликона в концентрации порядка 1/1 000 000 или меньше. Ввиду низкой концентрации присадка, снижая поверхностное натяжение жидкой смазки, практически не влияла на ее другие свойства. В литературе имеются данные [33а] о применении силиконов в качестве ингибиторов окисления, однако в таких случаях их содержание в смазке превышает 1%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Armstrong Eldon A. and Butcosk Richard A. U. S. Pat. 2605225, july 29, 1952.
2. Ashburn Harry V. and Puryear Oney P. U. S. Pat. 2450219-20, sept. 28, 1948.
3. Ashburn Harry V., Barnett Robert S. and Puryear Oney P., U. S. Pat. 2450221-2, sept. 28, 1948.
4. Atkins D. C., Jr., Baker H. R., Murphy C. M. and Zisman W. A. Ind. Eng. Chem., 39, 491, 1947.
5. Baker H. R. and Zisman W. A. Ind. Eng. Chem., 40, 2338—47, 1948.
6. Baker H. R., Jones D. T. and Zisman W. A. Ind. Eng. Chem., 41, 137—40, 1949.
7. Baroid Sales Co., Technical Release No. G-1-52.

8. Beeck O., Givens J. W. and Williams E. C. Proc. Royal Soc., A177, 103—18, 1940.
9. Beerbower Alan and Morway A. J. U. S. Pat. 2289748, july 14, 1942.
10. Beerbower Alan and Zimmer J. C., U. S., Pat. 2533989, Dec. 12, 1950.
11. Biswell Charles B. U. S. Pat. 2551786, may 8, 1951.
12. Bolton E. K. U. S. Pat. 2230371, feb. 4, 1941.
13. Bondi A., Caruso J. P., Fraser H. M., Smith J. D., Abrams S. T., Stross F. H., White E. R. and Wilson J. N. Proc. 3rd World Petroleum Congress, vol. 7, 373—95, 1951.
14. Brophy J. E. and Zisman. W A. NRL Report 3680, june 20, 1950.
15. Brophy J. E. and Zisman W. A. Ann. N. Y. Acad. Sci., 53, Art. 4, 836—61, 1951.
16. Butcosk Richard A. U. S. Pat. 2445936, july 27, 1948.
17. Butcosk Richard A. U. S. Pat. 2495651, jan. 24, 1950.
18. Daubert B. F. J. Am. Oil Chem. Soc., 26, 553—5, 1949.
19. Davies Raymond G. and Noad Reginald W. U. S. Pat. 2566793, sept. 4, 1951.
20. Davis L. L., Lincoln, Bert H., Byrkit G. D., and Jones W. A. Ind. Eng. Chem., 33, 339—50, 1941.
21. Denison G. H. Ind. Eng. Chem., 36, 477, 1944.
22. Diamond H., Kennedy H. C. and Larson R. G. Ind. Eng. Chem., 41, 495—501, 1949.
23. Dietrich Melvin A. U. S. Pat. 2282710, may 12, 1942.
24. Dietrich Melvin A. U. S. Pat. 2226160, dec. 24, 1940.
25. Downing F. B., Holdbrook G. E. and Fuller J. H. Oil Gas J., 38, No. 5, 70—72—75, 1939.
26. Downing Frederick B. and Pederson Charles J. U. S. Pat. 2282513, may 12, 1942.
27. Duval C. A. Petroleum Refiner, 30, No. 2, 8506, 1951.
28. Evans E. A. and Kelman A. L. Meeting Inst. Mech. Engrs., London, oct. 13—15, 1937.
29. Evans E. A. Inst. Spokesman, 15, No. 1, 27, 1951.
30. Farrington Bruce B. and Leyda Frank A. U. S. Pat. 2504672, apr. 18, 1950.
31. Fenske M. R., Stevenson C. E., Rusk R. A., Lawson N. D., Cannon M. R. and Koch E. F. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 13, 51—60,1941.
32. Fenske M. R., Stevenson C. E., Lawson N. D., Herbolsheimer Glenn and Koch E. F. Ind. Eng. Chem., 33, 516—24, 1941.
33. Fitzsimmons Vincent G., Merker Robert L. and Singleterry Curtis R. Ind. Eng. Chem., 44, 556—63, 1952.
33a. Fitzsimmons V. G., Merker R. L. and Zisman W. A. NRL Report 4010, july 31, 1952.
34. Fraser Harold M. U. S. Pat. 2308599, jan. 19, 1943.
35. Fraser Harold M. and Maxwell T. A. U. S. Pat. 2361391, oct. 13, 1944.
35a. Fraser Harold M. U. S. Pat. 2380960, aug. 7, 1945.
36. Fraser Harold M. U. S. Pat. 2397956, apr. 9, 1946.
37. George Phillip and Robertson Alan. J. Inst. Petroleum, 32, 382—91, 1946.
38. Georgi C. W. and O'Connell John F. Inst. Spokesman, 8, No. 9, 1, 1944.
39. Graziani O., Haas F. C. and Hetchler J. D. Inst. Spokesman, 14, No. 5, 11, 1950.
40. Hain G. M., Jones D. T., Merker R. L. and Zisman W. A. Ind. Eng. Chem., 39, 503, 1947.
41. Hamblet Clement Hutton. U. S. Pat. 2409678, oct. 22, 1946.
42. Haslam R. T. and Frolich P. K. Ind. Eng. Chem., 19, 292—6, 1927.
43. Hotten Bruce W. U. S. Pat. 2577706, dec. 4, 1951.
44. Hunt Russell A. U. S. Pat. 2420953, may 20, 1947.
45. Kapff S. F., Bowman J. R. and Lowy A. J. Inst. Petroleum, 31, 453—74, 1945.
46. Kaufman Gus. Lubrication Eng., 3, 55—61, 1947.
47. Klemgard E. N. U. S. Pat. 2085534, june 29, 1937.
48. Kroger C. Erdöl und Kohle, 2, 398, Sept., 1949.
49. Larsen R. G., Thorpe R. E. and Armfield F. A. Ind. Eng. Chem., 34, 183—93, 1942.
50. Larsen R. G. and Diamond H. Lubricating Eng., 7, 272—6, 1951.
51. Larsen R. G., cf. Zuidema H. H. Chem. Rev., 38, 197—226, 1946.
52. Larsen R. G. личное сообщение, aug. 23, 1951.

53. Lee A. E. (Enjay Co., Inc.)., private communication, june 19, 1952.
54. Lien Elvin B. U. S. Pat. 2403104, july 2, 1946.
55. McGregor R. R. and Warrick E. L. U. S. Pat. 2389802—7, Nov. 27, 1945.
56. Merker Robert L. U. S. Pat. 2456642, dec. 21, 1948.
57. Merker R. L. and Zisman W. A. Ind. Eng. Chem., 41, 2546—51, 1949.
58. Miller F. L., Winning W. C. and Kune J. F. Refiner Natural Gasoline Mfr., 20, 35—42, 69—70, 1941.
59. Milberger E. C. and Swatik L. J. Inst. Spokesman, 16, No. 10, 18, 1952.
60. MacDonald R. T. and Dreher J. L. Inst. Spokesman, 17, No 1, 1953.
61. Morway A. J. and Zimmer John C. U. S. Pat. 2355009, Aug. 1, 1944.
62. Morway A. J. and Zimmer J. C. U. S. Pat. 2363013, Nov. 21, 1944.
63. Morway A. J. and Beerbower Alan. U. S. Pat. 2411587, Nov. 26, 1946.
64. Morway A. J. U. S. Pat. 2468099, Apr. 26, 1949.
65. Morway A. J. U. S. Pat. 2491054.
66. Morway A. J., Beerbower Alan and Zimmer J. C. U. S. Pat. 2497133.
67. Morway Arnold J. U. S. Pat. 2515133, July 11, 1950.
68. Morway A. J. and Zimmer J. C. U. S. Pat. 2556289.
69. Morway A. J. and Kolfenbach John J. U. S. Pat. 2581126, Jan. 1, 1952.
70. Morway A. J. and Smith Paul V. U. S. Pat. 2575286, Nov. 13, 1951.
71. Morway A. J. and Matuszak. U. S. Pat. 2591586, Apr. 1, 1952.
72. Morway A. J. and Young David W. U. S. Pat. 2595161, Apr. 29, 1952.
73. Moureu Charles and Dufraisse Charles. Compt. rend., 176, 624—9, 1923.
74. Murphy C. M., Ravner Harold and Smith Nathan L. Ind. Eng. Chem., 42, 2479—89, 1950.
75. Musgrave F. F. Iron Steel Eng., 20, No. 5, 40—5, 59, 1943.
76. Nelson Joseph F. and Rosen Raphael. U. S. Pat. 2315072, March 30, 1943.
77. Nelson John Walker. U. S. Pat. 2590786, March 25, 1952.
78. Ogden Albert B., Butcosk Richard A. and Williams Raymond C. U. S. Pat. 2588326, may 4, 1952.
79. O'Halloran, Rosemary U. S. Pat. 2562814, July 31, 1951.
80. O'Halloran, Rosemary and Kolfenbach John J. U. S. Pat. 2588280, March 4, 1952.
81. Peterson Walter H. U. S. Pat. 2573650, Oct. 30, 1951.
82. Petroleum Inventions and Specialties ltd. British Pat. 570500, July 10, 1945.
83. Puryear Oney P. and Ashburn Harry V. U. S. Pat. 2450254, Sept 28, 1948.
84. Rudel Harry W. and Morway A. J. U. S. Pat. 2503969, Apr. 11, 1950.
85. Shell Development Co., British Pat. 579870, Aug. 8, 1946.
86. Sproule Lorne W., Pattenden Warren C. and King Laurence F. U. S. Pat. 2607734, aug. 1952.
87. Standard Oil Development Co., British Pat. 590994, Nov. 26, 1946.
88. Strawn Lynn R. U. S. Pat. 2340438, Feb. 1, 1944.
89. Van Voorhis M. G. Nat. Petroleum News, 32, No. 10, R660—74, 1940.
90. Von Fuchs G. H. and Diamond H. Ind. Eng. Chem., 34, 927-37, 1942.
91. Walters Ernest L. and Sipple Hulbert E. U. S. Pat. 2514982, July 11, 1950.
92. Waters W. A. Trans. Faraday Soc., 42, Parts 3 and 4, 184-90, 1946.
93. Webber M. W. Petroleum (London), 8, 76, 1945.
94. White Ellis R. U. S. Pat. 2435333, Feb. 3, 1948.
95. Woods Harold A. and Plantfeber. U. S. Pat. 2351384, June 13, 1944.
96. Woodward Fred E. and Arkis Jerome W. U. S. Pat. 2369705, Feb. 20, 1945.
97. Wright F. L. and Mills H. A. Proc. ASTM, 38, Part II, 1938.
98. Worth H. J. and McLennan L. W. Inst. Spokesman, 11, No. 4, 4—7—9—15, 1947.
99. Zimmer John C. and Morway Arnold J. U. S. Pat. 2383906, Aug. 28, 1945.
100. Zoeller Herman J. U. S. Pat. 2550438, Apr. 24, 1951.
101. Zuidema H. H. Chem. rev., 38, 197—226, 1946.

ГЛАВА 4

СЫРЬЕ

1. ВВЕДЕНИЕ

Основным сырьем для производства большинства консистентных смазок являются омыляемые жиры и масла животного, растительного или морского происхождения, омыляющие агенты и жидкие смазочные материалы — обычно нефтяные масла. К этому списку можно добавить готовые мыла, немыльные загустители, стабилизаторы, химические присадки, наполнители, красители и одоризаторы. Немыльные загустители могут применяться в смеси с мылами. Большинство указанных выше продуктов детально рассмотрено в настоящей главе, остальные компоненты консистентных смазок рассмотрены в других разделах настоящей книги.

2. ОМЫЛЯЕМЫЕ ПРОДУКТЫ

Несмотря на то, что почти любые омыляемые жиры или масла пригодны для получения мыльных загустителей консистентных смазок, основная масса консистентных смазок, производимых в США, вырабатывается на базе животных жиров.

Ниже приведены данные о потреблении жиров и масел (в тоннах) нефтяной промышленностью США (за июль 1951 г.).

Растительные масла

Сурепное [1]	23,6
Очищенное хлопковое	4,5
Неочищенное соевое	10,4
Очищенное соевое	3,2
Касторовое (марка 1) [2]	73,1
Касторовое (марка 3)	11,3
Прочие растительные масла	138,9

Животные жиры

Твердый технический жир [3]	1037,8
Сало	504,9
Копытное масло	93,5

Жиры рыб и морских животных

Жир американских сельдей	26,8
Сардинное масло	3,2
Жир морских млекопитающих [4]	408,2
Остальные продукты (отличные от растительных масел)	153,9

[1] По-видимому, применяют в качестве масла для судовых механизмов. *(Прим. авт.)*.

[2] Вероятно, применяют в качестве жидких смазочных материалов. *(Прим. авт.)*

[3] Термины «жир» и «твердый жир» здесь и в дальнейшем означают, что первый продукт имеет более низкую температуру застывания или титр, чем второй. *(Прим. ред.)*.

[4] Предположительно спермацетовое, главным образом осерненное, масло. *(Прим. авт.)*.

Продукты переработки жиров и масел

Сало и олеомаргарин	696,9
Саломас	295,6
Гидрированное техническое растительное масло	132,6
Гидрированный рыбий жир	68,6
Жирнокислотные остатки	11,8
Жирные кислоты растительного происхождения	22,7
Жирные кислоты животного происхождения	271,5
Стеариновая кислота	234,3
Олеиновая кислота	150,3
Твердые жирные кислоты, полученные расщеплением гидрированных жиров и масел или гидрированием жирных кислот	77,6
Очищенное талловое масло[1]	42,6
Остальные продукты переработки жиров и масел	188
Глицерин химически чистый	12,3

[1] Вероятно, осерненное. *(Прим. авт.).*

Из обзора годового потребления жиров нефтяной промышленностью США известно, что только 11,4% смазочных материалов были получены на базе растительных масел, 4% на жирах морских животных и 2% на шерстяном жире. Сурепные и спермацетовые масла применяются главным образом в качестве жидких смазочных материалов. Животные жиры составляют почти 90% жировых материалов, используемых в производстве консистентных смазок.

К омыляемым материалам, применяемым в производстве консистентных смазок, относятся также смоляное масло, нафтеновые и сульфоновые кислоты, синтетические жирные кислоты, монтанвоск и шерстяной жир. США располагает большим количеством жировых материалов. В некоторых других странах жиры являются дефицитными продуктами. Так, Маас [25] утверждает, что в Германии для производства консистентных смазок используют твердый технический жир, олеин, кукурузное и сурепное масла, китовый жир, хлопковое масло, шерстяной и костный жиры и любые жиры и жирные кислоты, имеющиеся в наличии. Эванс [9] упоминает, что во время Второй мировой войны Англия не располагала хорошими жирами и поэтому при производстве консистентных смазок в основном использовались шерстяной жир и его компоненты. Недостаток в жирах за рубежом наблюдался и после окончания войны, поэтому в течение некоторого времени применялся только шерстяной жир, пальмовое масло и некоторые жиры морского происхождения.

По данным Стинглея [34], для бесперебойного обеспечения США техническими жирами необходим ежегодный прирост их производства не менее чем на 340 000 *т* в течение ближайших пяти лет. Количество технических жиров, используемых наиболее крупным потребителем — мыловаренной промышленностью в последние годы понижается в связи с заменой мыл синтетическими моющими веществами.

Использование жиров в промышленности в некоторой мере определяется их доступностью. Гидрируя жиры или жирные кислоты с низким титром, можно получить продукты, подобные высокотитровым жирам и жирным кислотам. При частичном гидрировании жирных кислот, полученных из хлопкового масла, снижается содержание в них ненасыщенных жирных кислот и они становятся подобными жирным кислотам, получаемым из животных жиров. Получение жиров или жирных кислот с различным титром из данного сырья может быть достигнуто также путем фракционирования.

При мелкосерийном производстве консистентных смазок нецелесообразно для каждого отдельного сорта смазки подбирать жировые материалы оптимального состава. В этом случае применяют жиры среднего качества. Например, при использовании жира с титром ниже 40 может быть получена высококачественная кальциевая смазка. Для производства натриевых консистентных смазок желательно применять твердые жиры с титром выше 42.

При производстве натриевых и кальциевых смазок на одном и том же жире целесообразно использовать жиры с титром от 40 до 42.

В дополнение к приведенным в последующих главах конкретным рекомендациям для каждого типа мыльного загустителя целесообразно указать здесь общие правила по подбору жиров или жирных кислот. Рассматривая такие рекомендации, следует иметь в виду два обстоятельства.

Во-первых, номинальный состав товарных жиров или жирных кислот не всегда соответствует их истинному химическому составу. Например, техническая стеариновая кислота часто представляет различные комбинации олеиновой, пальмитиновой и стеариновой кислот в зависимости от использованного при ее получении сырья (жирные кислоты твердых жиров, гидрированные жиры или гидрированные твердые жиры).

Во-вторых, выбор жира для производства определенных типов консистентных смазок зависит от особенностей их состава и способа производства.

Ниже приведены некоторые общие рекомендации, касающиеся подбора жировых материалов для производства консистентных смазок различных типов.

1. Для производства консистентных смазок с хорошей стабильностью при хранении или с большим сроком службы в условиях эксплуатации следует применять жировые материалы с низким иодным числом, т. е. содержащие незначительное количество высоконепредельных соединений либо совсем не содержащие их. К таким продуктам относятся животные жиры или специально химически или физически обработанные растительные масла.

2. Для получения стабильных смазок использовать жирные кислоты более целесообразно, чем применять глицериды; последние должны составлять не более 20% от общего содержания жировых компонентов.

3. Для получения более светлых кальциевых консистентных смазок лучше использовать жирные кислоты, чем жиры.

4. Длина волокон в натриевых консистентных смазках зависит от титра жировых компонентов. При применении, например, растительных масел или жиров, содержащих значительное количество непредельных жирных кислот, получаются длинноволокнистые натриевые смазки.

5. Коротковолокнистые натриевые консистентные смазки получаются при использовании главным образом предельных жирных кислот, входящих, например, в состав гидрированных твердых жиров.

6. Мыла жирных кислот с большой длиной цепи имеют максимальную растворимость в маслах, поэтому для получения натриевых консистентных смазок с гладкой текстурой следует применять гидрированные жирные кислоты, извлекаемые из рыбьего жира.

3. КЛАССИФИКАЦИЯ ЖИРОВ

Жиры и масла, используемые для производства консистентных смазок, могут быть разделены на следующие группы:

1. Жиры и омыляемые масла, применяемые без переработки.
2. Физически обработанные жиры и омыляемые масла.
3. Химически обработанные жиры и омыляемые масла.

При массовом производстве консистентных смазок омыляемые продукты, как правило, применяют в сыром виде. По данным 1947 г. [22] известно, что примерно 50% жировых материалов не подвергались дополнительной обработке. Если учесть, что для 12,5% от общего количества потребляемых жиров характер обработки не указывался, то доля необработанных жиров, несомненно, еще возрастет.

Физическая обработка жиров состоит главным образом в удалении из них различных глицеридов или жирных кислот путем кристаллизации или селективным методом. Жиры разделяются путем охлаждения, кристаллизации более твердых компонентов и последующего разделения компонентов

отпрессовыванием. При применении селективного разделения можно достигнуть более четкого фракционирования жиров.

Химическая обработка жировых материалов состоит в расщеплении глицеридов с целью выделения жирных кислот. Другим методом химической обработки жиров или жирных кислот является гидрирование. Применяется также комбинированный метод обработки (гидрирование и расщепление), используемый для получения оксистеариновой кислоты. В других разделах рассмотрены некоторые химически обработанные жировые продукты (серусодержащие жирные кислоты [29] или дилинолевая кислота [8]). Указания [22] на то, что необработанные жировые материалы являются недоброкачественным сырьем для производства смазок, отчасти верны. Однако обработанные жиры или жирные кислоты были в прошлом недоступны вследствие их высокой стоимости. По мере снижения стоимости доля обработанных жировых материалов в производстве консистентных смазок будет, несомненно, повышаться.

4. СОСТАВ ЖИРОВ

Животные, морские и растительные жиры и масла состоят прежде всего из глицеридов — химических соединений различных жирных кислот с глицерином. Большинство жиров содержит четыре, а некоторые до 12 различных глицеридов жирных кислот. В табл. 14 и 15 показан средний химический состав и характеристики некоторых животных и рыбьих жиров и масел; в табл. 16 и 17 содержатся аналогичные сведения для растительных масел.

Таблица 14

Средний химический состав животных и рыбьих жиров и омыляемых масел

Жирная кислота	Число атомов углерода	Число двойных связей	Лярд	Говяжий жир	Гидрированное сало	Гидрированный жир	Сельдяной жир	Жир американских сельдей	Сардинное масло	Канадское сардинное масло	Китовый жир	Гидрированный сельдяной жир	Гидрированное сардинное масло
Лауриновая	12	0	Следы	0,1	—	—	—	0,1	—	—	Следы	—	—
Миристиновая	14	0	1	3	1	2,3	7	6,8	6	5	8	6,1	7,3
Тетрадекановая	14	1	0,2	0,5	—	—	0,5	0,1	—	—	2	—	—
Пальмитиновая	16	0	28	29	25,6	31,0	14	16	10	14,5	14	27,4	31,0
Пальмитолеиновая	16	1	3	2	—	—	6	16	13	11,8	14	0,5	1,1
Стеариновая	18	0	13	20	71,2	65	0,5	2	2	3,2	3	25,1	23,7
Олеиновая	18	1	46	42	2,2	1,7	21	15	24	18,6	35	0,9	1,2
Линолевая	18	2	6	2	—	—	—	7	—	—	—	—	—
Линоленовая	18	3	0,8	0,5	—	—	—	2	—	—	—	—	—
Арахиновая	20	0	2	0,8	—	—	—	—	—	—	Следы	24,1	21,8
Гадолеиновая	20	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,5	1,2
Арахидиновая	20	3—5	—	0,1	—	—	28	17	26	17,9	15	—	—
Бегеновая	22	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	14,9	12,0
Эруковая	22	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,5	0,7
Клупанодоновая	22	3—5	—	—	—	—	23	11	19	13,8	9	—	—
C_{24} и выше	—	—	—	—	—	—	—	7	—	15,2	—	—	—

Состав отдельных жиров может иногда не соответствовать средним данным, представленным в табл. 14—17. В подтверждение можно привести высказывание Грациани и сотрудников [15]: «Состав животных масел и жирных кислот зависит от индивидуальных особенностей животных, их

Таблица 15

Некоторые характеристики животных и рыбьих жиров и масел

Жир	Иодное число (по Вийсу)	Число омыления, *мг* КОН	Титр, °С
Лярд	53—77	190—202	32—43
Говяжий жир	40—48	190—199	40—48
Гидрированное сало	2,0	192—200	Не менее 58
Гидрированный жир	1,1—2,0	199—205	Не менее 58
Сельдяной жир	123—142	179—194	23—27
Жир американских сельдей	140—180	189—193	31—33
Сардинное масло	170—193	189—193	27—28
Китовый жир	110—135	185—194	22—24
Гидрированный сельдяной жир	Не более 3	194—198	54,5—55
Гидрированное сардинное масло	Не более 6	195—199	52,5—54

Таблица 16

Средний химический состав растительных масел

Жирные кислоты	Число атомов углерода	Число двойных связей	Масла: Кукурузное	Касторовое	Кокосовое	Хлопковое	Льняное	Оливковое	Пальмовое	Пальмоядровое	Земляного ореха	Сурепное	Соевое	Тунговое	Гидрированное касторовое
Капроновая	6	0	—	—	0,5	—	—	—	—	0,5	—	—	—	—	—
Каприловая	8	0	—	—	8,0	—	—	—	—	4,0	—	—	—	—	—
Каприновая	10	0	—	—	7,0	—	—	—	—	5,0	—	—	—	—	—
Лауриновая	12	0	—	—	48,0	—	—	0,5	—	50,0	—	—	—	—	—
Миристиновая	14	0	—	—	17,0	0,5	0,2	9,5	1	15,0	—	0,5	0,1	—	—
Тетрадекеновая	14	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,1	—	—
Пальмитиновая	16	0	8	2	9	21	5,6	2	42,5	7	7	1,5	8	4	2
Пальмитолеиновая	16	1	—	—	0,2	—	—	—	—	0,5	—	—	0,2	—	—
Стеариновая	18	0	3,5	1	2	2	3,5	Следы	4	2	5	1	4	1	10,0
12-оксистеариновая	18	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	86,5
Олеиновая	18	1	45,8	7	6,3	33	21	81	43	15	60	20	28	9	1,0
Рицинолевая	18	1	—	87	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,5
Линолевая	18	2	42	3	2	43	24	7	9,5	1	20	20	54	3,5	—
Линоленовая	18	3	—	—	—	—	45	—	—	—	—	2	5	2,5	—
Элеостеариновая	18	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	80	—
Арахиновая	20	0	0,5	—	—	0,2	0,6	—	—	—	3	0,5	0,6	—	—
Бегеновая	22	0	—	—	—	—	—	—	—	—	2	1	—	—	—
Эруковая	22	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	51,5	—	—	—
Лигноцериновая	24	0	0,2	—	—	0,3	0,1	—	—	—	3	2	—	—	—

характера, темперамента и поведения, а также от климата и корма. Жир животных, выкормленных в условиях жаркого климата, более твердый и имеет меньшее иодное число. В то же время жир животных, содержавшихся в холодных климатических условиях, обычно получается более непредельным или имеет пониженную температуру плавления».

Подобные же отклонения от среднего химического состава характерны и для масел растительного происхождения. Так, например, содержание олеиновой кислоты в семенах льна или в соевых бобах, выращенных на юге

Таблица 17

Некоторые характеристики растительных масел

Масла	Иодное число (по Вийсу)	Число омыления, *мг* КОН	Титр, °С
Кукурузное	103—128	187—193	14—20
Касторовое	81—91	176—187	2—4
Кокосовое	7,5—10,5	250—264	20—24
Хлопковое	100—115	190—198	32—36
Льняное	170—194	188—196	19—21
Оливковое	80—88	195—200	18—25
Пальмовое	44—54	195—205	40—47
Пальмоядровое	14—23	245—255	20—25
Земляного ореха	83—95	185—192	26—32
Сурепное	97—108	170—180	11,5—15
Соевое	124—143	189—195	20—25
Тунговое	160—175	189—195	36—37
Гидрированное касторовое	2—4	178—181	70—74

Америки, повышается. В то же время для растений, возделываемых на севере, характерно повышенное содержание линоленовой кислоты.

Лацей [22] указывает: «Всю жизнь я поставлял жиры нашей промышленности и всегда удивлялся, каким образом удается получать стандартные продукты при использовании сотен различных комбинаций говяжьего, свиного и бараньего жиров». В табл. 18 показано, насколько справедливо это замечание по отношению к твердым жирам.

Таблица 18

Средний химический состав твердых жиров (в %)

Жирные кислоты	Говяжий жир (Северная Америка)	Говяжий жир (Южная Америка)	Бараний жир	Козий жир
Лауриновая	—	—	—	3,5
Миристиновая	6,3	4,5	4,6	2,1
Пальмитиновая	27,4	30,6	24,6	25,5
Стеариновая	14,1	19,1	30,5	28,1
Арахиновая	—	0,1	—	2,4
Олеиновая	49,6	42,7	36,0	38,4
Линолевая	2,5	3,0	4,3	—

В природных жирах в незначительных количествах могут встречаться посторонние примеси, в том числе металлические мыла, стеарины, фосфатиды, углеводороды и даже взвешенные белки. Такие загрязнения присутствуют обычно в количествах, не оказывающих вредного влияния на свойства жиров. Примесь окисленных жиров, также как жирных кислот и альдегидов, нежелательна. Прогорклые жиры с неприятным запахом не должны применяться при производстве консистентных смазок. Эванс [9] указывает, что вредное влияние прогорклых жиров, помимо их цвета и запаха, состоит в β-окислении жирных кислот под воздействием бактерий и плесени. При этом от молекулы жирной кислоты отщепляются два углеродных атома и молекулярный вес ее снижается.

Несмотря на большие колебания в химическом составе однотипных жиров, могут быть установлены общие закономерности, касающиеся их состава и классификации. Все жиры и масла могут быть разделены на три группы.

1. Ненысыхающие жиры и масла, имеющие иодные числа не более 100. Эта группа включает все животные жиры и некоторые растительные масла (касторовое, кокосовое, оливковое, пальмовое, пальмоядровое и масло земляного ореха).

2. Полувысыхающие масла, имеющие иодные числа от 100 до 130. В эту группу входят такие масла, как кукурузное, хлопковое, сурепное, китовый жир, соевое масло и жиры некоторых рыб.

3. Высыхающие масла, к которым относятся, в частности, льняное масло, ойтиковое масло, некоторые соевые и тунговые масла и большинство рыбьих жиров.

Консистентные смазки, полученные на полувысыхающих и высыхающих жировых материалах и не содержащие антиокислительных присадок, легко окисляются. Установлено, что цвет солидолов, полученных на жирных кислотах хлопкового масла, становится красным в течение нескольких недель после расфасовки. Более подробные сведения, касающиеся других жировых материалов, приведены ниже.

5. ЖИВОТНЫЕ ЖИРЫ

К животным жирам, чаще всего применяемым при производстве консистентных смазок, относятся технический жир или сало, выпускаемые салотопенными заводами. В прошлом для производства консистентных смазок использовалось конское сало. Однако в настоящее время оно стало более дефицитным.

В табл. 19 приведены технические условия на салотопенные жиры.

Характеристики других жиров и масел представлены в различных таблицах. Ссылки в таблицах на методы испытаний, обозначенные цифрами и буквами, если это не будет специально оговорено, относятся к книге «Официальные и временные методы испытаний Американского общества химиков-нефтяников», 2-издание, 1946 г.

Свободные жирные кислоты в жирах

Кислотность, характеризующая степень разложения жира, обычно повышается в жаркое время года. Свежие жиры или жиры, хранящиеся в рефрижераторах, как правило, имеют низкую кислотность. Содержание свободных жирных кислот определяется титрованием щелочью, причем кислотность принято выражать в % олеиновой кислоты (см. метод Ca5-40). Согласно этому методу для пальмового масла результаты определения кислотности могут быть выражены в процентах пальмитиновой кислоты, а в случае анализа кокосового и пальмоядрового масел — в процентах лауриновой и олеиновой кислот.

При хранении жиров в присутствии воды или при высокой температуре их кислотность увеличивается. При содержании свободных жирных кислот не более 15%, что соответствует лучшим сортам технических жиров, они могут храниться в стальных резервуарах или бочках. При этом может происходить взаимодействие кислот с металлом и образование железных мыл, которые ускоряют окисление жиров и консистентных смазок, получаемых на этом жире.

Цвет жиров

Комитет по анализу жиров Американского общества химиков-нефтяников установил стандарт на цвета для технических жиров (метод 13a-43). Согласно этому методу различают 26 цветов, обозначаемых нечетными числами от 1 до 45. Все эти цвета разделены на пять серий. К номерам от 1 до 9 относятся легко окрашенные жиры; к номерам 11, 11A, 11B и 11C — желтые жиры; к номерам от 13 до 19 включительно — темные жиры или жиры, имеющие красноватый цвет; к номерам от 21 до 29 вклю-

Таблица 19

Технические условия на необработанные животные жиры

Жиры	Титр, °С, не ниже	Содержание свободных жирных кислот в %, не более	Содержание воды, загрязнений, ненасыщенных соединений, %	Цвет по F. A. C[3]., не более	Стоимость за *кг*, центы
Твердые					
Пищевые	41,5	1	1	5	25,6
Нейтрализованные	42,0	3	1	5	23,7
Животные, скота выше средней упитанности	41,5	4	1	7	23,1
Животные очищенные, скота выше средней упитанности	41,5	4	1	—	22,8
Отборные	41	5	1	9	22,6
Отборные очищенные	41	4	1	—	22,6
Высшего качества	40,5	6	1	13 или 11B	22,3
Специальные	40,5	10	1	19 или 11C	21,5
№ 1	40,5	15	2	33	20,4
№ 3	40,5	20	2	37	19,3
№ 2	40	35	2	Бесцветный	17,6
Костные, экстрагированные лигроином	40	50	3	То же	16,5
Сало					
Очищенное отборное	37	4	1	11	22,3
А, белое	37	8	1	15	22,3
В, белое	36	10	2	19 или 11C	21,2
Желтое	36	15	2	37	20,1
Домашнее	37,5	20	2	39	19,3
Коричневое	38	50	2	Бесцветный	16,5
Мездровое № 1	36	15	1	15	21,5
Мездровое № 2	36	40	2	21	18,7
№ 1 хребтовое	34	2	1	9	23,4
Сало из отходов	34	60	3	Бесцветный	13,8
Конское сало № 1[1]	37[2]	3	1	11B	23,1
Конское сало № 2[1]	37[2]	15	2	37	19,5

[1] Иодное число должно быть не менее 70.
[2] Не выше.
[3] Комитет по анализу жиров Американского общества химиков-нефтяников.
Примечания. 1. Цены указаны при доставке в железнодорожной цистерне.
2. Таблица взята из CPR (указателя цен) 6, дополнение 11, 14 января 1952.

чительно — очень темные жиры зеленого оттенка; к номерам от 31 до 45— темные жиры преимущественно красного цвета. Кроме основных, различают четыре дополнительных оттенка. К ним относятся номера 19RA и 19RB для красноватых жиров, имеющих цвет от 19 до 31, и 19GA и 19GB— для жиров, имеющих цвет ст 19 до 21.

Цветовые эталоны представляют собой водные или разбавленные кислотные растворы металлических солей, залитые в стеклянные пробирки диаметром 1 *см*. Жир, цвет которого определяют, расплавляют, фильтруют и наливают в такую же пробирку. Вертикально расположенные пробирки рассматривают в проходящем свете.

Цвет технических жиров улучшают путем экстрагирования их пропаном. После такой обработки даже при большом содержании жирных кислот жир не имеет темного оттенка.

Для получения слабо окрашенных гладких или волокнистых консистентных смазок требуются жиры с цветом не более 9 единиц. В случае изготовления смазок на темных маслах иногда используют коричневые жиры.

Обычно же жиры, применяемые в производстве консистентных смазок, имеют кремовый или светло-желтый цвет, соответствующий номерам от 7 до 11B.

Титр жиров

Титр, характеризующий твердость, температуру плавления или температуру помутнения жира, обычно выражается в °С, соответствующих точке застывания жирных кислот, получаемых из жира. Титр жира изменяется в зависимости от сырья, из которого он получается, и технологии изготовления. Так, говяжий и бараний жиры имеют более высокую температуру плавления, чем свиной и птичий. Температуры плавления жиров, вытапливаемых из сала на бойнях, обычно более высокие, чем жиров, получаемых на салотопенных заводах.

Влияние титра жира на свойства консистентных смазок подробнее рассмотрено при описании соответствующих типов смазочных материалов. Однако следует указать, что, за исключением специальных случаев, использовать жиры с титром меньше 37 для большинства консистентных смазок нежелательно. Жиры среднего качества должны, по-видимому, иметь титр около 40. Низкий титр указывает на повышенное содержание непредельных соединений, что приводит к получению мягких консистентных смазок с низкой температурой каплепадения и плохими антиокислительными свойствами.

Вода, механические примеси и неомыляемые соединения в жирах

Содержание в жирах влаги, загрязнений и неомыляемых веществ обозначают термином ВЗН. Перетопленные жиры обычно поглощают незначительное количество влаги. Содержание влаги в жирах определяют методом перегонки с несмешивающимся растворителем (метод Ca2a-45). Быстрый метод оценки содержания влаги заключается в нагреве 10 *г* жира на горячей пластинке до прекращения пенообразования (примерно до 135°), последующем охлаждении и взвешивании для определения потерь летучих веществ.

К посторонним примесям, встречающимся в жирах, обычно относятся соединения металлов (кальциевые или железные мыла) и фосфаты. В одном образце костяного масла, полученном экстракцией лигроином, содержалось 4,2% растворимых минеральных веществ. В состав золы этого жира входило 36,3% P_2O_5 и 9,63% Fe_2O_3. Наличие таких количеств загрязнений является необычным. В то же время следы кальциевого мыла встречаются достаточно часто. В незначительных количествах в жирах часто присутствуют взвешенные белки.

Неомыляемые примеси в жирах и маслах состоят из растворимых в жире соединений, не омыляемых едкими щелочами. К таким соединениям относятся высшие спирты, например, холестерин, содержащийся в животных жирах, и фитостерин, содержащийся в некоторых растительных жирах, а также нефтяные масла.

Число омыления

Числом омыления называется количество миллиграммов KOH, требующееся для омыления 1 *г* жира или масла. Этот показатель дает возможность судить о составе жирных кислот, входящих в анализируемые жировые материалы. Так, можно предположить, что образец товарной стеариновой кислоты с максимальным числом омыления содержит наибольшее количество пальмитиновой кислоты.

Иодное число

Иодное число (определяемое по методу Вийса — метод Cd 2-38) характеризует непредельность жиров и масел и выражается числом граммов иода, эквивалентным количеству галогена, присоединяющегося к 100 *г*

жира. При гидрировании жиров их иодные числа снижаются, а титр повышается.

Для производства химически стабильных консистентных смазок должны применяться жиры или жирные кислоты с иодным числом меньше 70. Еще надежнее использовать жиры с иодным числом ниже 35. Олд [1] на основании экспериментальных данных утверждает, что смеси жиров, идущих на приготовление консистентных смазок для шариковых и роликовых подшипников, должны иметь иодное число ниже 20.

Родановое число

Родановое число (метод Cd 2-38), так же как и иодное число, характеризует непредельность жиров и масел. Оно выражается числом граммов иода, эквивалентным количеству родана, поглощаемого 100 *г* жира. Поскольку родан реагирует с такими ненасыщенными жирными кислотами, как линолевая и линоленовая, по-иному, чем галогены, то, зная родановые и иодные числа, можно судить о составе жиров или жирных кислот.

Содержание непредельных соединений в жирных кислотах можно определять спектральным методом. Для спектрального анализа требуется сложное оборудование, но с его помощью можно быстро и более надежно, чем химическими методами, определять состав жиров.

6. ЖИРЫ МОРСКИХ РЫБ

Негидрированные рыбьи жиры в основном используют при производстве специальных смазочных материалов. До сих пор применяется свинцовое мыло рыбьего жира, однако сейчас оно в значительной мере заменяется нафтенатом свинца. В немецкой литературе упоминается о применении рыбьего и китового жиров для производства консистентных смазок; причиной этого, по-видимому, является отсутствие других жиров. Несмотря на запах, присущий натриевым консистентным смазкам, изготовленным на таких жирах, их производство продолжается.

Большие иодные числа и связанное с этим высокое содержание непредельных соединений свидетельствуют о плохих антиокислительных свойствах любых смазочных материалов, получаемых на рыбьем жире. Марклей [25а] указывает, что высоконепредельные кислоты рыбьего жира склонны к изомеризации и полимеризации при нагревании в присутствии концентрированной щелочи. Во время омыления глицеридов таких жирных кислот они в большей или меньшей степени могут окисляться.

Гидрированные рыбьи жиры теряют свой неприятный запах и имеют достаточно высокий титр. Эти продукты применяют в производстве консистентных смазок. Стоимость гидрированных рыбьих жиров не ниже, чем соответствующих производных животных жиров. Тем не менее они все еще применяются ввиду их уникальных свойств.

Как видно из табл. 14 и 15, в гидрированных рыбьих жирах содержится значительное количество жирных кислот с длиной цепи C_{20} и C_{22}. Так как мыла высокомолекулярных жирных кислот лучше растворяются в минеральных маслах, чем мыла низкомолекулярных жирных кислот, они более пригодны для производства консистентных смазок.

Содержание жирных кислот с длиной цепи C_{20} и C_{22} в гидрированных рыбьих жирах зависит от природы перерабатываемого жира. Жиры американских сельдей и сардинные масла, наиболее часто используемые как сырье для гидрирования, содержат от 32 до 40% кислот C_{20} и C_{22}; в состав сельдяного жира входит около 45% таких кислот, из них примерно 25% приходится на кислоты C_{22}. Продукты гидрирования глицеридов или жирных кислот сельдяного жира несколько превосходят по качеству продукты, получаемые из ранее упомянутых жиров. В случае необходимости использования жиров с еще более повышенным содержанием высокомолекуляр-

ных жирных кислот может быть взят товарный продукт, содержащий около 70% кислот с длиной цепи C_{20} и C_{22} и 24% кислот с длиной цепи C_{18}. Кислотное число продукта 179—185. В ограниченных количествах может быть использована товарная бегеновая кислота с кислотным числом 163—167 и титром от 71 до 74. Некоторый интерес может представлять гидрированное сардинное масло, поскольку оно содержит около 47% жирных кислот C_{20} и выше, из них 15% с длиной цепи C_{24}.

7. РАСТИТЕЛЬНЫЕ МАСЛА

Растительные масла, как правило, имеют более низкий титр, чем животные жиры. За исключением кокосового, пальмового и некоторых других масел, производные растительных масел, включая мыла, легче окисляются, чем продукты переработки животных жиров. Влияние химического состава растительных масел на свойства консистентных смазок рассмотрено в следующих разделах. Растительные масла мало используются в производстве консистентных смазок, с одной стороны, из-за склонности к окислению и к образованию мыл с низкой температурой плавления, а с другой стороны, вследствие более высокой стоимости по сравнению с животными жирами.

В табл. 16 и 17 приведен приблизительный состав и характеристика растительных масел, которые наиболее широко применяются в производстве консистентных смазок. Ниже кратко рассмотрены различные сорта растительных масел.

К а с т о р о в о е м а с л о. В настоящее время в США выпускается касторовое масло двух сортов (№ 1 и 3), оба применяются в производстве консистентных смазок. Сорт № 3 имеет кислотное число 10 и несколько пониженное число омыления по сравнению с сортом № 1; однако оба сорта можно считать достаточно удовлетворительными для производства смазок.

Практически все касторовое масло, используемое в США, импортного происхождения. Гидрированное касторовое масло является сырьем для получения оксистеариновой кислоты, которая в последние годы приобрела важное значение при производстве консистентных смазок.

К у к у р у з н о е м а с л о. Поскольку кукурузное масло является пищевым продуктом, оно менее доступно для производства консистентных смазок, чем любые другие злаковые масла, перечисленные ниже. Наряду с этим производство кукурузного масла составляет всего около 14% от производства хлопкового и соевого масла. Кукурузное масло применяется для производства консистентных смазок в ограниченных количествах, главным образом в виде смесей с товарной олеиновой кислотой.

Х л о п к о в о е м а с л о. Хлопковое масло также является важным пищевым продуктом; вследствие высокой стоимости оно не представляет большого интереса для производства консистентных смазок. Как правило, жирные кислоты хлопкового масла используются либо после двойной перегонки, либо после гидрирования. В некоторые урожайные годы жирные кислоты хлопкового масла, очищенные путем двойной перегонки, могут стоить несколько дешевле животных жирных кислот такой же очистки.

П а л ь м о в о е м а с л о. Хотя пальмовое масло пригодно для производства многих консистентных смазок, оно не находит широкого применения вследствие дефицитности. В прошлом применялось темное пальмовое масло, добываемое примитивными способами из дикорастущих пальм. Качество этого масла было низким, содержание жирных кислот колебалось от 30 до 50%. Масло, получаемое с плантаций на острове Суматра, которое заменило темное пальмовое масло, имеет хорошее качество и широко применяется в европейской пищевой промышленности.

В настоящее время почти все пальмовое масло, ввозимое в США, используется при производстве жести. Для изготовления консистентных сма-

зок предлагалось использовать отходы пальмового масла, имеющиеся на этих заводах и содержащие металлические загрязнения.

Несмотря на то, что в настоящее время пальмовое масло стоит значительно дороже, чем животный жир, его следует рассматривать как возможный источник для производства мыл.

Сурепное масло. Сурепное масло импортируется из-за границы и поэтому его применение ограничено. Однако некоторые недавние патенты на консистентные смазки предусматривают использование этого масла. Сурепное масло представляет некоторый интерес ввиду наличия в нем эруковой кислоты.

Соевое масло. В случаях, когда допустимо присутствие глицеридов непредельных жирных кислот в консистентных смазках, можно рекомендовать использовать соевое масло. Соевое масло имеется в достаточных количествах. Оно применяется для пищевых целей и в неочищенном виде имеет примерно одинаковую стоимость с животными жирами.

Содержание стеариновой кислоты в гидрированном соевом масле выше, чем в гидрированных животных жирах.

Тунговое масло. В недавно выданных патентах упоминается о возможности применения тунгового масла. Это масло отличается от других растительных масел большим содержанием элеостеариновой кислоты. При использовании тунгового масла следует иметь в виду его склонность к полимеризации. Укажем также, что стоимость тунгового масла выше стоимости других жировых материалов.

8. ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ

Основным жировым сырьем для производства консистентных смазок являются животные жиры и растительные масла. Важное значение для этих целей имеют также жирные кислоты. Соотношение жирных кислот и жиров, применяемых для производства консистентных смазок, за последние 10 лет изменилось. В 1941 г. доля жирных кислот в производстве смазок составляла примерно 30%. После вступления США во Вторую мировую войну потребление для этих целей жирных кислот увеличилось, а потребление жиров, необходимых для изготовления больших количеств глицерина, идущего на производство взрывчатых веществ, уменьшилось. В результате к 1943 г. доля жирных кислот составила 45% по отношению ко всем жировым материалам, применявшимся в производстве консистентных смазок. Такое соотношение сохранялось всю войну, однако после ее окончания потребление глицеридов промышленностью консистентных смазок вновь возросло.

В настоящее время некоторые заводы, производящие консистентные смазки, работают почти исключительно на жирных кислотах. На других предприятиях используют главным образом жиры. Одна фирма использует жирные кислоты в смеси с глицерином, добавляя последний в те смазки, которые прежде готовились на жирах. Считают, что такое более однородное сырье способствует изготовлению смазок, близких по составу и качеству.

В табл. 20 и 21 перечислены некоторые доступные жирные кислоты и дана их характеристика.

Особенности применения жирных кислот

Шили [32] указывает следующие преимущества применения жирных кислот взамен жиров для производства консистентных смазок.

1. Большая идентичность состава жирового компонента.
2. Более легкое омыление.
3. Увеличение полноты омыления.
4. Больший выход безводного мыла. Выход натриевого мыла при использовании жирных кислот по сравнению с жирами увеличивается на 4,5%.

Таблица 20

Товарные сорта физически обработанных жирных кислот

Кислоты	Титр, °С	Иодное число	Содержание неомыляемых, %	Кислотное число, *мг* КОН	Число омыления, *мг* КОН
Омыленная олеиновая	15—18	78—83	2,0	183—189	193—199
То же	25—26	70—75	2,0	185—191	193—199
Дистиллированная олеиновая	8—11	90—95	3,0	193—200	193—200
Дистиллированная олеиновая с низким титром	Не более 5	90—95	3,0	193—200	193—200
Очищенная олеиновая	8—11	90—95	2,0	195—201	195—201
Очищенная олеиновая с низким титром	Не более 5	90—95	2,0	195—201	195—201
Пальмитиновая	57—61	3	1,5	214—220	214—220
Стеариновая:					
однократного прессования	52—53	9—15	2,0	199—207	200—208
двойного прессования	53—54,4	5—10	2,0	203—209	204—210
тройного прессования	54—56	1—5	2,0	203—209	204—210
70%-ная	62	0,5	1,5	200	200,6
90% »	67	3,0	1,5	198	—
97% »	66,3	0,8	1,5	197,3	197,6
Бегеновая	70—74	Не более 4	—	162—168	—
Кислоты АБ (75% арахиновой и 25% бегеновой)	60—63	Не более 5	—	185	—
Миристиновая (90% миристиновой, 4% лауриновой, 4% пальмитиновой, 2% непредельных кислот)	$t_{плавл} = 51°$	2,0	—	—	—
Лауриновая (90% лауриновой, 9% миристиновой, 1% непредельных кислот)	$t_{плавл} = 37{,}8°$	1,0	—	—	—
96,8%-ная оксистеариновая	$t_{плавл} = 75°$	—	—	—	—

5. Большая однородность готовых смазок.

Можно указать также на некоторое увеличение температуры каплепадения смазок, полученных на жирных кислотах, по сравнению с продуктами, полученными из жира. Кроме того, кальциевые консистентные смазки, изготовленные на жирных кислотах, получаются более прозрачными, чем на жирах. Приемистость консистентных смазок к антиокислительным присадкам в присутствии глицерина ухудшается. Поэтому и с этой точки зрения применение жирных кислот предпочтительнее.

При производстве готовых мыл почти всегда для обеспечения их большей однородности применяют жирные кислоты. Присутствие в мыле глицерина сильно влияет на структурообразование при загущении минеральных масел. Это в первую очередь относится к алюминиевым консистентным смазкам.

Бевин и Джорджи [3] перечисляют недостатки, связанные с применением жирных кислот.

1. Обычно при использовании жирных кислот выход готовой продукции снижается, что приводит к уменьшению производительности оборудования.

2. В связи с малым опытом изготовления смазок на жирных кислотах процесс варки требует больше времени.

3. При работе на жирных кислотах возрастают технологические потери и повышается выпуск некондиционных смазок.

4. Хранение и обращение с жирными кислотами усложнено.

5. Получение однородных жирных кислот надлежащего качества затруднено.

Таблица 21

Товарные сорта необработанных жирных кислот

Жирные кислоты	Титр, °С	Иодное число	Содержание неомыляемых, %	Цвет по N. P. A [1]	Кислотное число, мг КОН	Число омыления, мг КОН
Животных жиров (ДД)	Не менее 40	50—70	1,5—2,0	$2^1/_2$	195—205	—
Животных жиров (Г)	56—59	1—5	1,5	2	197—205	200—206
	52—54	5—8	1,5	2	188—193	195—200
	52—56	8—14	1,5	2	188—195	192—198
	44—47	50—60	1,5	2	199—208	200—208
Рыбьих жиров (Г)	51—54	Не более 10	1,5	$1^1/_2$	191—195	193—197
	54—56	То же 2,5	1,5	$1^1/_2$	192—197	195—200
Сельдяного жира (Г)	54—55	» 3	1,5	$1^1/_2$	193—197	194—198
Соевого масла (Д)	28—34	100—115	1,5	2	195—203	198—204
Хлопкового масла (Д)	32—38	85—105	1,5	2	195—203	200—205
Кукурузного масла (Д)	23—30	85—110	1,5	2	193—201	198—204
Пальмового масла (Д)	42—45	40—50	1,5	—	195—205	199—205
Касторового масла (Г)	70—74	Не более 4	1,5	2	175—183	180—190
Стабилизированные хлопкового масла	37	72,5	1,5	$2^1/_2$	199	—
Хлопкового масла (Г)	60—62	Не более 8	1,5	2	199—202	200—203
Соевого масла (Г)	62—64	» » 3	1,5	$1^1/_2$	195—199	196—200
Смешанные животного и растительного происхождения	40	60	2,0	2	197	—
То же	37	105	2,0	2	200	—
»	30	110	2,0	2	199	—
»	24	135	2,0	2	198	—
» [2]	32—43	Не более 100	2,0	$2^1/_2$	Не менее 170	—

[1] Национальная нефтяная ассоциация США.
[2] Не менее 85% свободных жирных кислот.
Примечание. ДД — двойной дистилляции; Д — дистиллированные; Г — гидрированные.

6. Стоимость консистентных смазок ввиду высоких цен на жирные кислоты и более низких выходов смазок, считая на 1 *кг* омыляемого компонента, по сравнению с жирами увеличивается.

Оценивая перечисленные отрицательные факторы, нельзя забывать перспектив развития технологии смазок и особенно тех преимуществ, с которыми связано производство консистентных смазок на жирных кислотах. Уже сейчас удалось добиться получения выходов смазок на 1 *кг* жирных кислот, не уступающих выходам, которые получаются при применении глицеридов. Время изготовления смазок на жирных кислотах меньше, чем при работе на жирах. Отметим также, что для хранения и транспортировки жирных кислот с успехом могут использоваться цистерны из нержавеющей стали.

Сравнительная стоимость жиров и соответствующих им жирных кислот определяется стоимостью глицерина. Поскольку в настоящее время стоимость глицерина значительно выше стоимости животного жира (примерно в 6 раз), цены на жирные кислоты несколько ниже, чем на соответствующие жиры.

Товарный ассортимент жирных кислот в настоящее время достаточно разнообразен. Возможность использования жирных кислот самых различных типов позволяет выпускать консистентные смазки в значительно более широком ассортименте, чем это было раньше при использовании только естественных жиров.

Получение жирных кислот

Жирные кислоты могут быть получены расщеплением животных жиров в присутствии серной кислоты при применении в качестве эмульгатора реагента Твитчелла или путем гидролиза при нагреве жиров под давлением в специальных башенных установках непрерывного действия. Получаемые таким путем жирные кислоты, как правило, дистиллируют. При этом практически все побочные продукты (углеводороды, стерины, продукты окисления и металлические мыла) остаются в кубе.

Другим источником жирных кислот являются соапстоки, получаемые главным образом при переработке растительных масел. Требуемая во многих случаях кислотность растительных масел должна быть достаточно низкой. Для нейтрализации свободных жирных кислот сырые масла обрабатывают щелочью, образующиеся при этом мыла и посторонние примеси выпадают в осадок. При обработке таких осадков (соапстоков) кислотой могут быть получены жирные кислоты. Для повышения качества жирных кислот их подвергают перегонке (дистилляции).

Физическая обработка жирных кислот

Компоненты с высоким и низким титром выделяют из смеси жирных кислот при помощи такой же обработки, как и в случае жиров. До недавнего времени большую часть стеариновой и олеиновой кислот получали из дистиллированных жирных кислот при помощи охлаждения и отпрессовывания.

Такой метод разделения жирных кислот в значительной мере вытеснен процессами фракционной перегонки или селективной кристаллизации. При фракционной перегонке жирные кислоты разделяются в соответствии с их температурами кипения или с длиной цепи кислот. Это означает, что полученные таким образом кислоты с длиной цепи C_{18} будут представлять собой смесь стеариновой и различных непредельных кислот (длина цепи C_{18}), содержащихся в исходной смеси жирных кислот.

В процессе селективной кристаллизации могут быть выделены индивидуальные предельные и непредельные жирные кислоты. Некоторые из недавно созданных установок для производства жирных кислот позволяют применять комбинированную очистку методами фракционной разгонки и селективной кристаллизации.

Характеристика некоторых обработанных описанными методами жирных кислот представлена в табл. 20.

Химическая обработка жирных кислот

В настоящее время за счет гидрирования жирных кислот содержание в них непредельных соединений может быть снижено до желаемого уровня. Обычно гидрирование проводят перед гидролизом или расщеплением жиров. В некоторых случаях процесс гидрирования проводят так, чтобы снизить содержание высоконепредельных жирных кислот, практически не затрагивая таких кислот, как олеиновая. Антиокислительная стабильность жирных кислот, обработанных таким образом, улучшается.

Помимо гидрирования, используют и другие химические способы обработки жирных кислот; некоторые из них рассмотрены ниже. Для иллюстрации можно указать, что димеризованные кислоты (в основном дилинолевая кислота) применяют при производстве алюминиевого мыла в смеси с другими кислотами. Полученное мыло обладает высокими загущающими свойствами.

Оценка качества жирных кислот

Методы испытаний жиров могут быть использованы и в случае жирных кислот; иногда, однако, могут потребоваться дополнительные испытания. Одним из таких испытаний является определение начала окисления жир-

ных кислот. Это относится как к жирным кислотам с низким титром, так и к твердым при комнатной температуре жирным кислотам. Последние выпускаются в порошкообразной, хлопьевидной и бусовидной форме. Чем меньше размеры частиц, тем лучше их контакт с кислородом воздуха. При длительном хранении в мешках кислоты, имеющие достаточно высокие иодные числа, окисляются.

Для оценки качества кислот можно использовать метод определения перекисей ([22], стр. 462—5). Взамен этого анализа может быть применен простой метод, предложенный Мак Леодом [26], который заключается в следующем. К 25 *г* жидких жирных кислот (если требуется при нагревании) добавляют 25 *мл* спирта, содержащего индикатор (SD 30 или др.). К полученной смеси добавляют при перемешивании 15 *мл* 50%-ного раствора КОН в дистиллированной воде. Степень окисления жирных кислот определяют по изменению цвета смеси. Так, в случае неокисленных жирных кислот изменение цвета незначительно. В присутствии окисленных жирных кислот цвет смеси переходит в красновато-коричневый. Для сравнения жиров по цвету могут быть установлены цветовые эталоны.

В некоторых случаях нужно знать химический состав смеси жирных кислот. Грубое отделение предельных жирных кислот с длиной цепи C_{20} и выше от жирных кислот с меньшим молекулярным весом может быть осуществлено следующим образом. 5 *г* смеси жирных кислот нагревают со 100 *мл* метанола до 50° в течение времени, необходимого для растворения кислот в спирте. После этого смесь охлаждают до 20° и выдерживают при этой температуре в течение 2 час. Раствор фильтруют, причем кристаллический осадок на фильтре промывают двумя порциями метанола по 10 *мл* при 20°. После этого из нерастворившегося осадка, содержащего основное количество предельных жирных кислот с длиной цепи C_{20} и выше, удаляют растворитель.

Метод определения оксистеариновой кислоты, по данным Бенитеца и сотрудников [2], основан на нерастворимости этой кислоты в петролейном эфире (горячем и холодном).

Иногда при перевозке кислот используют алюминиевые железнодорожные цистерны и бочки с антикоррозионным внутренним покрытием; в некоторых случаях кислоты перевозят в стальной таре. После транспортировки жирных кислот в стальной таре желательно определить в них содержание железа. Было замечено, что жирные кислоты, затаренные в бочки, в месте соприкосновения со стенками тары имели красный цвет, в середине бочки цвет кислот был кремовым.

При обработке образцов кислот (1 *мл*) горячей 0,5н соляной кислотой (1 *мл*) и добавлении 0,5м раствора ферроцианида калия (0,5 *мл*) цвет жирных кислот, взятых из центра бочки, из кремового становился слегка голубовато-зеленым. В то же время цвет красноватых жирных кислот, обобранных с периферии бочки, переходил в темно-синий. Это свидетельствует о содержании в указанных жирных кислотах примерно 0,0001 и 0,0016% железа соответственно.

Свойства некоторых наиболее часто применяемых сортов жирных кислот представлены в табл. 20 и 21. Приведенные сведения не могут рассматриваться как полные, поскольку часто выпускаются специальные продукты или сорта улучшенного качества. Кислоты, имеющие титр 50 или выше, удобно транспортировать в мешках. Некоторые жирные кислоты с титром 45 или 46 также могут перевозиться в мешках, однако в условиях жаркого климата возможно их частичное расплавление.

Можно указать на некоторые сорта жирных кислот, содержащих большое количество неомыляемых соединений. Так, кубовые остатки жирных кислот можно повторно перегнать для получения продуктов с содержанием жирных кислот, колеблющимся в пределах от 80 до 95%. Предлагалось использовать осадки, содержащие жирные кислоты, образующиеся в процессе полимеризации некоторых непредельных соединений. Эти осадки

извлекаются из отходов производства защитных покрытий. Целесообразность применения таких кислот вызывает сомнения.

9. НАФТЕНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Название «нафтеновая кислота» применяется по отношению к целому семейству органических кислот, которые встречаются в естественном виде в сырой нефти. Нафтеновые кислоты представляют собой смесь многих, как правило, моноциклических алкилированных соединений циклопентанового ряда, содержащих карбоксильную группу. Карбоксильная группа обычно располагается на конце алкильной боковой цепи. Нафтеновые кислоты содержат от 8 до 12 углеродных атомов и имеют общую формулу $C_nH_{2n-2}O_2$. Молекулярный вес моноциклических кислот не превышает 200—210. Кислоты высокого молекулярного веса относятся к бициклическим соединениям, имеющим общую формулу $C_nH_{2n-4}O_2$, и содержат от 12 до 23 углеродных атомов. По имеющимся данным, низкокипящая фракция нафтеновых кислот состоит из предельных алифатических кислот, имеющих формулу $C_nH_{2n}O_2$, содержащих от 6 до 7 углеродных атомов.

Нафтеновые кислоты, выпускающиеся в США, обладают близкими свойствами, однако вследствие больших колебаний в молекулярных весах, сложности строения и многообразия возможных изомеров свойства нафтеновых кислот различного происхождения и фракционного состава могут широко изменяться. В 1951 г. производство нафтеновых кислот в США было сосредоточено на заводах четырех фирм. Одна из них производила очистку сырых кислот, получаемых на нефтеперерабатывающих заводах Венецуэлы. Три фирмы располагались в Калифорнии и использовали местное сырье. Отсюда видно, что нафтеновые кислоты, применяемые в США, либо производятся в Калифорнии, либо импортируются. Еще одна фирма получает нафтеновые кислоты из техасских нефтей. Эта компания выпускает кислоты с большим содержанием минерального масла, используемые ею для собственных нужд.

Таблица

Товарные сорта нафтеновых кислот

Показатели	Марка						
	B	D	H	N	P	200X	225X
Удельный вес	0,974	0,989	0,980	—	0,990	0,982	0,979
Цвет	—	Черный		Темный	Черный	Коричневый	
Кислотное число товарных кислот, содержащих масло, *мг* КОН	220—230	198	113	221	170	Не менее 200	Не менее 225
Кислотное число обезмасленных кислот, *мг* КОН	—	219	191	242	185	—	—
Иодное число	6,3	—	—	—	—	—	—
Содержание, %:							
неомыляемые	Не более 12	9,6	43,2	8,6	60	18	15
осадки и вода	0,4	—	—	—	—	—	—
вода	—	0,1	Следы		0,1	0,25	0,25
Температура вспышки, °С	130	65	65	65	65	120—150	120—150
Вязкость *сст*:							
при 37,8°	—	230	320	—	350	55	43
при 98,9°	—	12	15	—	17	—	—

В табл. 22 приводятся характеристики некоторых товарных нафтеновых кислот, выпускаемых в США. Эти продукты в зависимости от степени очистки

имеют вид маслянистых жидкостей от черного до бледно-желтого цвета. На одном из заводов было организовано производство неочищенных, полуочищенных и полностью очищенных нафтеновых кислот. Очищенные сорта нафтеновых кислот имеют кислотные числа от 178 до 299, содержание неомыляемых в них составляет от 23,2 до 6,2%. В настоящее время ввиду высокого спроса на полуочищенные нафтеновые кислоты очищенные сорта не выпускаются. При необходимости полуочищенные кислоты могут быть подвергнуты повторной перегонке. Некоторые из нафтеновых кислот, представленных в табл. 22, имеют низкую температуру вспышки, что, несомненно, связано с наличием в них растворителей. Большинство нафтеновых кислот перегоняется при атмосферном давлении и температурах от 125 до 315°. Поскольку такие продукты являются производными предельных углеводородов, они, по-видимому, имеют низкие иодные числа. В большинстве нафтеновых кислот присутствует сера (0,14—0,7%).

Нафтеновые кислоты транспортируют в бочках или цистернах. Поскольку они отличаются некоторой агрессивностью по отношению к железу, можно ожидать, что в товарных продуктах будет содержаться в виде следов некоторое количество соединений железа. Алюминиевая тара и тара из нержавеющей стали, безусловно, не взаимодействует с нафтеновыми кислотами.

Ниже рассмотрены нафтенат свинца как компонент противозадирных смазочных материалов, нафтенат алюминия, используемый при производстве алюминиевых консистентных смазок, и нафтенат лития как присадка, улучшающая коллоидную стабильность консистентных смазок. В патентах, относящихся к консистентным смазкам других типов, также упоминается о применении нафтенатов, что свидетельствует об их довольно широком распространении. Конечно, по тоннажу потребление нафтеновых кислот несравнимо с потреблением жирных кислот.

До тех пор, пока производство нафтеновых кислот не будет освоено большинством заводов или не возрастет их импорт, эти продукты будут оставаться достаточно дефицитными. Существующие цены на нафтеновые кислоты более постоянны, чем цены на технические жиры. Потребление нафтеновых кислот может быть проиллюстрировано следующими данными [7].

В течение 12 месяцев (с 1 июля 1944 г. по 30 июня 1945 г.) производство нафтеновых кислот составило 14 420 *т*, из которых 3280 *т* предназначалось непосредственно для военных целей, главным образом для производства фунгицидов. Из количества, предназначенного для гражданских целей, для производства смазочных материалов было израсходовано 599 *т*.

10. СМОЛЯНЫЕ МАСЛА

В связи с тем, что смоляные масла применяют в производстве консистентных смазок, логично рассмотреть их основные свойства. Различают компаундированное и дистиллированное смоляные масла, последнее из которых обычно применяют для получения консистентных смазок.

Некоторые фракции канифоли, обычно получаемой из смолы, обладают способностью образовывать мыла, которые можно использовать для загущения масел. Перегонку канифоли иногда проводят в присутствии маловязкого минерального масла. При этом смоляные масла перегоняют совместно с частью минерального масла. В других случаях продукты перегонки канифоли разбавляют минеральным маслом перед отгрузкой. В отдельных случаях смоляные масла перегоняют повторно, однако при производстве консистентных смазок предпочитают использовать продукты однократной перегонки.

Смоляные масла не кристаллизуются подобно смоле, из которой они получены, и представляют собой очень вязкие жидкости, транспортируемые в цистернах или бочках. Для облегчения перекачки смоляных масел

даже в летнее время требуется их подогрев. Кубовые остатки (пек), получаемые при не слишком глубокой отгонке легких фракций, также предлагаются для производства консистентных смазок холодной варки. Пек представляет собой полутвердый аморфный продукт с более низким кислотным числом, чем головные фракции смоляного масла. Перекачка пека без разбавления маслом затруднена.

Некоторые характеристики смоляного масла и пека представлены в табл. 23. Вопросы, касающиеся состава и возможного улучшения качества канифоли и смоляного масла, рассматриваются в разделе, посвященном кальциевым консистентным смазкам холодной варки.

Таблица 23

Канифоль, смоляные масла и талловое масло

Показатели	Головные фракции смоляного масла	Канифольный пек	Светлая канифоль	Очищенное талловое масло
Кислотное число, *мг* КОН	74—75	81—83	163—170	180—185
Число омыления, *мг* КОН	—	Не более 275	168—174	181—186
Содержание, %:				
смоляные кислоты	55—57	49—51	—	33—36
жирные кислоты	—	—	—	57—62
зола	0,1	0,1	—	0,1
Цвет по N. P. A.	Не более 8	Не более 8	—	Половина столбика по Ловибонду 55 (желтый) 30 (красный)
Удельный вес	—	0,95—1,11	—	0,96—0,98
Температура плавления, °С	—	Не более 29,5	79,5—83	—
Время структурообразования смазки после смешения компонентов (холодная варка), сек.	55	35—45	—	—

Канифоль

Хотя применение канифоли в высококачественных смазочных материалах согласно многим спецификациям запрещено, ее иногда используют для получения консистентных смазок. Клемгард [20] упоминает о применении канифоли для производства гладких натриевых консистентных смазок. Тот же автор приводит несколько примеров использования канифоли в брикетных натриевых консистентных смазках.

Сорта канифоли различаются в первую очередь по цвету. Первые буквы алфавита соответствуют более темным сортам. В большинстве случаев пригодны сорта канифоли H, J и K, имеющие желтую окраску с незначительным красноватым оттенком. Технические условия на канифоль светло-желтого цвета приводятся в табл. 23.

Талловое масло

По данным Стенерсона [33], в 1950 г. для производства смазочных материалов и консистентных смазок было израсходовано 318 *т* очищенного таллового масла. Общее потребление этого масла не приводится. Поскольку талловое масло может использоваться для сульфирования, по-видимому, значительная доля его была использована для этих целей. Талловое масло может также использоваться в некоторых смазках как заменитель канифоли. Технические условия на очищенное талловое масло представлены в табл. 23.

В связи с тем, что талловое масло состоит в основном из смоляных и ненасыщенных жирных кислот, оно мало пригодно для производства

консистентных смазок. Однако, особенно в неочищенном виде, таллоное масло представляет дешевое и недефицитное сырье для получения указанных кислот.

11. СУЛЬФОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

В недавнем обзоре патентной литературы [31] подчеркивалось, что сульфоновые кислоты являются ценными материалами для производства консистентных смазок. По некоторым подсчетам [24], в США ежегодно производится около 10 000 *т* нефтяных сульфонатов. В связи с большой потребностью в таких соединениях для производства смазочных масел, иногда ощущается их недостаток, частично восполняемый за счет производства синтетических сульфонатов. Некоторые фирмы в настоящее время производят сульфонаты как целевые продукты, а не в виде отходов производства.

Товарные сульфонаты выпускают обычно в виде натриевых, кальциевых или калиевых солей сульфоновых кислот. Лесли [24] указывает, что растворимые в масле моносульфоновые кислоты (красные сульфоновые кислоты) имеют средний эквивалентный вес 407, а растворимые в воде (зеленые сульфоновые кислоты) — 388. Такие кислоты изменяются в зависимости от исходного сырья. Петров [30] приводит для высокомолекулярных сульфоновых кислот молекулярный вес 450, а для низкомолекулярных кислот 350. В недавнем патенте [21] указывается на применение сульфоновых кислот молекулярного веса от 300 до 600. По данным одного автора [24], такие кислоты представляют собой смеси циклоалкил-, алкил- и арилсульфоновых кислот.

Характеристика некоторых сульфонатов приводится в табл. 24.

Таблица 24

Нефтяные сульфонаты

Показатели	Сульфонаты			
	натрия	кальция	бария	стронция
Содержание, %:				
сульфонат	62	41	40	31,3
минеральное масло	33	57,5	59	67,7
вода	5	0,3	1	0,2
неорганические соли	Отсутствие	1,2	1,5	0,8
Молекулярный вес	400—470	894	981—1011	—

12. ОКИСЛЕННЫЕ НЕФТЕПРОДУКТЫ

При окислении нефтяных углеводородов, в первую очередь парафинов, получаются продукты, содержащие значительное количество жирных кислот. Окисленные парафины состоят в значительной мере из соединений с длиной цепи менее C_{16} и поэтому не могут в чистом виде использоваться для получения консистентных смазок. Содержание непредельных кислот в продуктах окисления незначительно. Содержание в них соединений с четным и нечетным количеством атомов углерода примерно одинаково. В одном случае указывался следующий состав синтетических жирных кислот: с длиной цепи C_{16} — 6,7%, C_{17} — 6,25%, C_{18} — 4,25% и кислот выше C_{18}—18,2%.

Некоторые процессы окисления парафинов по имеющимся данным имеют избирательный характер, что может быть использовано для получения высокого выхода жирных кислот большого молекулярного веса.

Одна компания, поставлявшая окисленные нефтепродукты в течение многих лет, выпускает продукты с различными числами омыления. Кроме жирных кислот, в этих продуктах содержатся спирты, сложные эфиры,

лактоны и кетоны. Такие смеси находили специальное применение и характеристика их как омыляемых продуктов играла второстепенную роль. Если стоимость жиров будет оставаться высокой, то можно ожидать, что синтетические жирные кислоты смогут конкурировать с ними. До этого времени они будут использоваться главным образом для производства специальных продуктов.

13. НЕКОТОРЫЕ ПРОДУКТЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ

В качестве компонентов смазок, загущаемых комплексными мылами, используют соли низкомолекулярных жирных кислот. Такие продукты, очевидно, могут быть получены из технических сортов низкомолекулярных жирных кислот.

Товарная уксусная кислота имеет различную крепость. Часто выпускающаяся 90%-ная кислота в случае необходимости может быть разбавлена до нужной концентрации. Эта кислота транспортируется в оплетенных стеклянных бутылях, деревянных или алюминиевых бочках.

14. ВОСКИ

Воски представляют соединения, состоящие из высокомолекулярных жирных кислот и одноосновных высших спиртов. При омылении восков освобождаются высшие спирты, что в некоторых случаях имеет значение для стабилизации структуры консистентных смазок. К классу веществ, называемых восками, относятся также шерстяной воск (дегра или шерстяной жир), спермацетовое масло и спермацет. В табл. 25 приводятся свойства некоторых восков, которые могут представлять интерес при производстве консистентных смазок.

Таблица 25

Природные воски

Показатели	Естественные воски			Монтан-воск	
	Пчелиный	Карнаубский	Китайский	Американский	Германский
Температура плавления, °С	60,5—62	83—86	80,5—83	78—90	83
Кислотное число, *мг* КОН	16,8—21,1	4—8	—	30—70	31
Эфирное число, *мг* КОН . .	—	—	—	67	82
Число омыления, *мг* КОН	90—98	79—95	80,5—93	60—105	113
Иодное число (по Вийсу) .	8,8—10,7	13,5	—	10—20	—
Содержание неомыляемых, %	52—55	54—55	50 (смолы)	21	—
Удельный вес	0,961—0,968	0,995—0,999	0,926—0,970	1,03	—

Воски могут быть разделены на жидкие, твердые растительные и твердые животные. Следует отметить, что, хотя многие синтетические воски содержат сложные эфиры, они химически не равноценны с естественными восками. Здесь же уместно указать, что масло плодов сумаха, масло плодов Myrica и воск из плодов лавра являются, строго говоря, жирами.

Как отмечено ниже, число омыления восков ниже, а содержание спирта выше, чем у жиров. Из животного жира при гидролизе выделяется обычно 9—10% глицерина, а из воска 30—50% спиртов. Таким образом, из 1 *кг* воска можно получить вдвое меньше мыла, чем из того же количества жира.

Шерстяной жир

Шерстяной воск обычно продается под названием дегра или шерстяной жир. Шерстяной жир, а также кислоты, получаемые из него, используются в больших количествах в Англии и Европе для производства консистентных

смазок. В США также вырабатываются отдельные смазки, в состав которых входят эти материалы. Производство шерстяного жира в США достигает 11 000—13 000 *т/год*. В случае запрещения загрязнения водоемов в США промышленными отходами производство шерстяного жира превысит 55 000 *т/год*. При этом потребление шерстяного жира промышленностью США, безусловно, возрастет.

Сейчас выпускается несколько сортов шерстяного жира, некоторые из них указаны в табл. 26. В шерстяном жире, кроме шерстяного воска, могут присутствовать некоторые загрязнения (жирные кислоты мездровых мыл).

Таблица 26

Продукты переработки шерстяного жира

Показатели	Дегра			Жирные кислоты	Полимеризованные продукты	Шерстяной жир	
	X	Y	Z			№ 1	№ 2
Содержание свободных кислот, % олеиновой кислоты	Не более 20	15—17	7—12	60	6	Не более 1,5	Не более 3
Содержание воды в %, не более	0,5	1,5	2,5	1	1	0,1	0,1
Среднее содержание золы, %	0,2	0,1	0,2	—	0,2	0,1	0,1
Температура плавления, °С	36—44	36—44	36—44	42—50	53—58	36—44	36—44
Титр, °С	—	—	—	50—55	—	—	—
Средняя температура вспышки, °С	260	260	260	—	290	260	260
Средняя вязкость при 98,9°, *сст*	30	32	40	—	150	35	35
Содержание водорастворимых кислот в %, не более	0,5	0,5	0,5	—	Отсутствие		
Иодное число (по Ганусу)	18—36	18—36	18—36	20—30	20—40	18—36	18—36
Число омыления, *мг* КОН	110—140	110—125	110—120	—	60—70	90—110	90—110
Содержание неомыляемых, %	—	—	—	20—25	—	—	—

Ввиду того, что шерстяной жир значительно отличается от жировых материалов, следует упомянуть о его составе. По данным Джиллеспи [12], спирты шерстяного жира могут быть разделены на три класса, присутствующие примерно в равных количествах: стерины, тритерпеновые спирты и нормальные спирты. К последним относятся цетиловый и цериловый спирты. Большинство жирных кислот, выделенных из шерстяного воска, резко отличается от жирных кислот, полученных из другого сырья. Смесь таких кислот представляет твердое воскоподобное вещество, имеющее титр около 52° и иодное число приблизительно 15; натриевые мыла их почти не растворимы в холодной воде. Жирные кислоты шерстяного жира состоят из 9,5% насыщенных кислот нормального строения от C_{10} до C_{26}; 29,3% кислот изомерного строения; 37,3% жирных кислот, относящихся к антеизосоединениям (по-видимому, стереоизомерам) от $C_9H_{18}O_2$ до $C_{31}H_{62}O_2$ (из них 7% приходится на $C_{25}H_{50}O_2$); 4,2% оксикислот (из них 4% приходится на оксипальмитиновую кислоту); 19,7% составляют потери при перегонке и нелетучие соединения неизвестного характера.

Шерстяной воск отличается от других восков по многим физическим и химическим свойствам. Спирты и кислоты, входящие в его состав, необычайно многочисленны. Кроме того, многие из них являются уникальными

и содержатся только в шерстяном воске. В шерстяном воске наряду с тремя различными стеринами и семью другими спиртами было установлено присутствие по крайней мере 23 различных жирных кислот.

Пчелиный воск

Хотя в рецептурах некоторых консистентных смазок и упоминается пчелиный воск, но он не найдет, по-видимому, применения (за исключением некоторых специальных случаев) ввиду своей дороговизны. Пчелиный воск труднее поддается омылению, чем большинство жиров. В состав пчелиного воска входят: церотиновая $C_{26}H_{52}O_2$ и мелиссиновая $C_{30}H_{60}O_2$ жирные кислоты, цериловый и миристиловый спирты и 12—13% углеводородов.

Состав пчелиных восков в зависимости от источников его получения сильно изменяется. Пчелиный воск производится как в неочищенном, так и в отбеленном виде.

Карнаубский воск

В Южной Америке производится несколько сортов этого растительного воска, имеющего чрезвычайно высокую температуру плавления. Ввиду того, что даже неочищенный карнаубский воск стоит дороже двух долларов за 1 *кг* (1952 г.), его применение в консистентных смазках чрезвычайно ограничено.

Монтан-воск (буроугольный воск)

Источником высокомолекулярных жирных кислот и высших спиртов является буроугольный воск, получаемый экстрагированием из лигнита. В зависимости от сырья буроугольный воск может иметь различный состав. В среднем состав монтан-воска следующий: до 17% свободной монтановой кислоты $C_{28}H_{56}O_2$; 20% этерифицированной монтановой кислоты; 25% алифатических спиртов, связанных в виде сложных эфиров; 25% смол. Из спиртов присутствуют тетракозановый, цериловый и мирициловый (мелиссиловый). Некоторые исследователи указывают, что в буроугольном воске содержится около 30% неизвестных соединений. В отличие от большинства других восков товарный буроугольный воск имеет коричневый или черный цвет.

Продукты переработки спермацетового масла

Основная часть спермацетового масла и его производных используется для изготовления жидких смазочных материалов. Однако в связи с тем, что спермацетовое масло содержит высшие спирты, оно представляет интерес и при производстве консистентных смазок. Почти все жирные кислоты, содержащиеся в спермацетовом масле и его производных, подобны кислотам, встречающимся в жирах и омыляемых маслах. В жидких спермацетовых продуктах превалируют мононепредельные, а в твердых — предельные кислоты. Примерно одна треть спермацетового масла или гидрированного спермацетового масла приходится на спирты, входящие в состав восков. Спермацетовый воск содержит около 50% таких спиртов.

Товарное спермацетовое масло выпускается нескольких марок: 45NW, 45BW, 38 NW или 38BW. Цифры 45 и 38 соответствуют температуре помутнения масел в ° С; при этом значение температуры помутнения на 2 единицы больше цифры, входящей в марку данного масла. Понижение температуры помутнения спермацетового китового масла достигается за счет удаления спермацетового воска прессованием. NW и BW означают соответственно природное зимнее и отбеленное зимнее. Спермацетовые масла, производство которых в значительной мере контролируется одной фирмой, отгружаются в бочках или цистернах.

Иногда спермацетовое масло продувают воздухом. Такое масло содержит смесь гидроксилированных и окисленных продуктов, а также некоторое количество сложных эфиров полимеризованных высших спиртов и жирных кислот.

Спермацетовый воск представляет собой кристаллическое белое твердое вещество, состоящее в значительной степени из эфиров цетилового спирта и пальмитиновой или миристиновой кислот.

В настоящее время выпускается два сорта гидрированного спермацетового масла с различными иодными числами. Эти продукты более стабильны к окислению, чем исходное масло.

Жирные кислоты спермацетового масла состоят из смеси сложных эфиров, свободных жирных кислот и свободных высших спиртов. Получить продукты, не содержащие сложных эфиров, нельзя, потому что при взаимодействии свободных жирных кислот и свободных восковых спиртов в процессе хранения при комнатной температуре будут образовываться некоторые сложные эфиры.

Характеристика некоторых продуктов переработки спермацетового масла приводится в табл. 27.

Таблица 27

Химический состав продуктов переработки спермацетового масла

Показатели	Число атомов углерода	Число двойных связей	Природное зимнее спермацетовое масло		Гидрированное спермацетовое масло	Спермацетовый воск
			45°	38°		
Жирные кислоты:						
каприновая	10	0	0,6	0,6	0,7	0,3
лауриновая	12	0	2,2	2,2	2,9	7,7
додекеновая	12	1	1,2	1,2	0,1	—
миристиновая	14	0	4,2	4,2	9,6	22,1
тетрадекеновая	14	1	4,1	4,1	0,3	—
пальмитиновая	16	0	6,4	6,4	21,6	12,9
пальмитолеиновая	16	1	9,7	9,7	0,7	—
стеариновая	18	0	5,8	4,8	21,7	6
олеиновая	18	1	22,8	23,8	0,9	1
арахиновая	20	0	—	—	3,5	3,5
гадолеиновая	20	1	3,5	3,5	—	—
бегеновая	22	0	—	—	0,2	—
эруковая	22	1	—	—	0,3	—
Спирты:						
мирицилоный	—	—	0,4	0,4	—	2,7
цетиловый	—	—	11,4	11,4	—	40,7
стериловый	—	—	5,8	5,8	—	5,2
пальмитолеиновый	—	—	6,5	6,5	—	0,4
олеиновый	—	—	10,9	10,9	—	1
Число омыления, *мг* КОН	—	—	132—138	132—138	133—145	125—128
Иодное число	—	—	82—92	82—92	20—30	Не более 4
Содержание неомыляемых, %	—	—	32—36	32—36	33—38	45—50

15. ГОТОВЫЕ МЫЛА

При производстве консистентных смазок применяются готовые мыла. В связи с тем, что готовые мыла находят разнообразное применение в промышленности, они производятся на многих специализированных заводах. Хотя в настоящее время выпускаются мыла почти всех металлов, однако для производства консистентных смазок наибольший интерес представляют алюминиевые, кальциевые, бариевые, литиевые, натриевые, свинцовые и цинковые мыла.

Сведения о мылах различных оснований приведены в разделах, посвященных отдельным типам консистентных смазок. Здесь же мы рассмотрим

лишь некоторые общие характеристики готовых мыл, а также преимущества и недостатки, связанные с их применением.

Принципиально могут быть получены мыла любой жирной кислоты и данного основания. Как правило, товарные мыла выпускают под названиями стеаратов, олеатов и нафтенатов различных металлов. Товарные мыла, называемые стеаратами и олеатами, конечно, не представляют чистых стеаратов или олеатов, а являются смесями мыл различных жирных кислот. Для производства стеаратов используется техническая стеариновая кислота двойного или тройного прессования или продукты, полученные из гидрированных жиров. Укажем также, что при производстве товарных стеаратов в их состав для улучшения качества вводят иногда некоторые кислоты, отличные от стеариновой. Все сказанное о стеаратах относится также к товарным олеатам и нафтенатам.

Как правило, товарные стеараты металлов получают путем осаждения. Готовое мыло в порошкообразном или мелкозернистом виде упаковывается в мешки или картонную тару емкостью примерно 25 *кг*. Мыла кислот с более низким титром выпускаются в виде плавленых продуктов. Нафтенаты свинца и, возможно, другие нафтенаты могут содержать некоторое количество минерального масла. Как видно из табл. 28, содержание водорастворимых соединений в большинстве металлических мыл не превышает 1%.

Таблица 28

Товарные стеараты

Показатели	Стеараты				
	кальция	бария	магния	натрия	цинка
Температура размягчения, °С	145—150	160	145	180—185	112—117
Содержание водорастворимых соединений в %, не более	0,1	0,1	0,35	—	0,5
Зольность, % *	9—10	27—28	8,9	9,5—10,5	14,5—15,5
Содержание соединений, растворимых в ацетоне, %	1—2	0,5—1	0—1	—	2—2,5
Приблизительный молекулярный вес	606	703	590	—	631

* Содержание золы после промывки снижается обычно на 0,5%.

Примечание. Присутствие соединений, растворимых в ацетоне, указывает в основном на наличие свободных жирных кислот.

Преимущества применения готовых мыл

При применении готовых мыл процесс производства консистентных смазок значительно упрощается. В этом случае число компонентов, входящих в состав смазок, уменьшается. Время, требующееся для приготовления консистентной смазки на готовых мылах, вследствие исключения процесса омыления меньше, чем при применении жиров и щелочи. Более того, исключение процесса омыления и сокращение времени, затрачиваемого на изготовление смазки, снижает затраты топлива.

Трудно сказать, получаются ли на готовых мылах более однородные продукты, чем на мылах, вырабатываемых в процессе производства. При правильном подборе сырья и надлежащем контроле за технологическим процессом применение готовых мыл, по-видимому, не дает каких-либо преимуществ в этом отношении.

Недостатки применения готовых мыл

По всей вероятности, основным препятствием, мешающим широкому применению готовых мыл для изготовления консистентных смазок, является их высокая стоимость. Кроме того, при использовании готовых мыл труднее регулировать состав консистентной смазки.

Алюминиевые мыла

В настоящее время имеется большое количество различных типов алюминиевых мыл. Вопросы, связанные с их применением и свойствами, рассмотрены в специальном разделе, посвященном алюминиевым консистентным смазкам. Основные виды алюминиевых мыл различаются по количеству связанного алюминия и характеру жирнокислотного радикала мыла.

Товарные стеараты алюминия, использующиеся для производства алюминиевых консистентных смазок, соответствуют дистеарату алюминия с содержанием Al_2O_3 от 8,5 до 9%. В алюминиевых мылах содержание Al_2O_3 колеблется от 6 до 15%, что соответствует по составу тристеарату и моностеарату алюминия. Могут быть получены также продукты с промежуточным содержанием Al_2O_3.

В последнее время наблюдалась тенденция использовать алюминиевые мыла с высокой загущающей способностью, что снижает общую стоимость сырья, необходимого для производства консистентных смазок. Для получения смазок на таких мылах применяют специальные температурные режимы варки или подвергают готовую смазку механической обработке.

Качество многих доступных в настоящее время алюминиевых мыл, создающих в смазке высокопрочную гелеобразную структуру, улучшают путем добавления менее хрупких мыл (обычно нормального дистеарата алюминия). Целесообразность такого смешения подтверждена ниже.

Кальциевые мыла

Единственным товарным готовым кальциевым мылом является стеарат кальция, однако при необходимости и другие кальциевые мыла могут быть изготовлены без особых затруднений. Следует иметь в виду, что кальциевые мыла жирных кислот с низким титром представляют собой смолистые продукты, плавящиеся при низких температурах.

Готовый стеарат кальция находит незначительное применение для изготовления консистентных смазок, с одной стороны, из-за высокой стоимости, а с другой стороны, из-за особенностей физико-химических свойств. Кальциевые мыла жирных кислот с меньшим титром более пригодны для изготовления консистентных смазок, чем стеарат кальция. Такие мыла применяются в некоторых специальных случаях, например, для производства брикетных смазок.

Бариевые мыла

Производство стеарата бария организовано в достаточных количествах. Бариевые мыла, чаще всего низкомолекулярных жирных кислот, производятся и применяются в качестве присадок для смазочных масел, однако они обладают недостаточной загущающей способностью.

Производство бариевых консистентных смазок на готовых мылах ведется в узких масштабах. Причиной этого является высокая стоимость бариевых мыл. Другая более важная причина заключается в том, что готовые мыла непригодны для производства большинства бариевых консистентных смазок.

Литиевые мыла

Обычно применяют следующие литиевые мыла: осажденный стеарат лития, сплавленный стеарат лития, оксистеарат лития, октанат лития (литиевая соль этилгексановой кислоты) и нафтенат лития. Использование различных комбинаций этих мыл описано в разделе, посвященном производству литиевых консистентных смазок. Основными потребителями литиевых мыл являются заводы консистентных смазок, применительно к требованиям которых и готовятся эти продукты.

Натриевые мыла

В большинстве случаев готовые натриевые мыла при производстве смазок не используются, однако установлено, что при применении готового стеарата натрия можно получить водостойкие натриевые консистентные смазки.

Другим типом натриевого мыла, применяемым для изготовления консистентных смазок, являются нейтральные мыльные стружки, полученные омылением жира с титром 40 и содержащие не более 5% воды. Такое мыло не должно содержать силикатов и других примесей.

Свинцовые мыла

Основным типом свинцовых мыл, применяемым в производстве консистентных смазок, является нафтенат свинца. Товарные нафтенаты свинца содержат от 30 до 40% свинца; иногда в них добавляют незначительное количество минерального масла. Это снижает вязкость готового мыла и облегчает его перекачку. Известен товарный продукт с содержанием 30% свинца и 18% минерального масла; вязкость его при 98,9° равна 40 *сст*. Аналогичный продукт, содержащий 33% свинца и 10% минерального масла, имеет при той же температуре вязкость 60 *сст*.

Цинковые мыла

Цинковые мыла обладают незначительной загущающей способностью, тем не менее они находят применение в некоторых консистентных смазках. Желательно утвердить спецификации на товарные цинковые мыла.

16. СМАЗОЧНЫЕ МАСЛА

Смазочные масла являются основным сырьем (по тоннажу) для производства консистентных смазок. Выбор надлежащего смазочного масла важен как с точки зрения обеспечения смазывающих свойств, так и с точки зрения структуры и стабильности консистентной смазки. Некоторые исследователи считают, что смазывающими свойствами в консистентных смазках обладают только масла, а загустители выполняют роль хранилища жидкого масла. Качество используемого масла должно наилучшим образом соответствовать тем целям, для которых предназначена консистентная смазка. Ввиду того, что большинство смазочных материалов применяется в различных механизмах, при подборе масла для консистентных смазок следует учитывать разнообразные условия применения смазок.

В следующих разделах сделана попытка рассмотреть существующие типы смазочных масел, их свойства и общие методы оценки с точки зрения пригодности масел для применения в консистентных смазках. Влияние состава и вязкости минеральных масел на структуру и стабильность смазок рассмотрено в разделах, посвященных различным типам консистентных смазок.

Стоимость смазочных масел

Цены на смазочные масла зависят от спроса и предложения, а также от стоимости производства. Колебания цен на масла в разные годы достигают существенных размеров, что следует учитывать при разработке рецептур консистентных смазок. В качестве иллюстрации можно указать, что прежде пенсильванский брайтсток стоил значительно дороже пенсильванских маловязких масел. Увеличение потребности в маловязких моторных маслах привело к тому, что более вязкие масла стали дешевле некоторых менее вязких масел.

Дополнительная очистка смазочных масел на нефтеперерабатывающих заводах повышает их стоимость и снижает выход товарных масел. Снижение температуры застывания или повышение индекса вязкости повышает стоимость масла. В связи с этим не следует предъявлять к качеству масел, идущих для производства смазок, чрезмерно высоких требований.

Ресурсы смазочных масел

В табл. 29 приводятся данные о производительности установок, вырабатывающих смазочные масла на заводах США (по данным на 1 января 1951 г.). В табл. 29 не указаны сорта масел, вырабатываемые на этих заводах, однако она дает представление о ресурсах масел применительно к отдельным сырьевым районам. Общая суточная производительность действующих заводов составляет 25 000 *т*, из которых 22 000 *т* приходится на заводы селективной очистки масел.

Табл. 29 нельзя считать полной, поскольку могут применяться многие другие сорта смазочных масел, не приведенные в ней.

Классификация смазочных масел

Смазочные масла могут быть разделены на группы по географическому признаку: пенсильванские, мидконтинентские, калифорнийские, южнотехасские, смаковерские и т. д. В основу другой классификации положен химический состав масел. Исходя из преобладающего содержания в маслах отдельных групп углеводородов, они делятся на масла парафинового, нафтенового и т. д. оснований. С развитием селективной очистки смазочных масел приведенная выше классификация потеряла смысл, поскольку масло, равноценное по качеству маслу парафинового основания, может быть получено путем очистки масел любого из приведенных выше типов. Однако свойства масел сернокислотной очистки все еще зависят от характера исходного сырья. Качество масел селективной очистки зависит от свойств сырья в меньшей степени.

Для изготовления консистентных смазок используются в основном товарные смазочные масла (моторные, индустриальные и др.). Следует отметить, что до настоящего времени в производстве консистентных смазок в основном употребляются масла с низким индексом вязкости. Большинство консистентных смазок готовят на светлых очищенных маслах. В некоторых случаях применяют также цилиндрстоки, темные остаточные масла и даже петролатум.

Товарные сорта смазочных масел

Название смазочных масел указывает на сырье, из которого они получены. Мало- и средневязкие масла называются нейтральными. В настоящее время к нейтральным маслам, по-видимому, относят все дистиллятные смазочные масла, за исключением высоковязких масел, получаемых при вакуумной перегонке. Нейтральные масла вязкостью от 7,5 до 5 *сст* при 37,8°, полученные из парафинистых дистиллятов, называются парафинистыми маслами. В некоторых случаях различают мало- и средневязкие нейтральные масла, однако четкая граница между ними отсутствует. Иногда говорят о светлых (палевых) и более темных (красных) маслах, что, очевидно, зависит от степени их обесцвечивания.

Цилиндрстоки представляют собой тяжелые высоковязкие остаточные продукты большого молекулярного веса. Они получаются из парафинистых или смешанных нефтей. Известны также некоторые дистиллятные цилиндрстоки вязкостью от 30 до 45 *сст* при 100°. К брайтстокам относят и некоторые дистиллятные масла, однако в основном они представляют продукты, получаемые при очистке цилиндрстоков. Темные несчи-

Таблица 29

Нефтеперерабатывающие заводы США, вырабатывающие смазочные масла
(подготовлено Американской Нефтяной Ассоциацией, апрель 1951 г.)

Фирмы	Местонахождение завода	Производительность, *т/день*	Очистка
Atlantic Refg. Co.	Филадельфия, Пенсильвания	795	Селективная и сернокислотная
Bayon State Oil Corp.	Хоустон, Луизиана	65	Вакуумная и сернокислотная
Berry Asphalt Co.	Ватерлоо, Арканзас	55	То же
Calumet Refining Co.	Бернхем, Иллинойс	120	»
» » »	Принстон, Луизиана	65	»
Champlin Refg. Co.	Энид, Оклахома	285	Селективная и сернокислотная
Citcon Corp.	Лейк-Чарльз, Луизиана	955	Селективная
Cities Service	Понка-Сити, Оклахома	165*	Сернокислотная
Continental Oil Co.	То же	285	Селективная
Cooperative Refg. Ass'n.	Коффевиль, Канзас	240	То же
Henry H. Cross Co.	Смаковер, Арканзас	160	Вакуумная и сернокислотная
Crown Central Ret. Corp.	Хаустон, Техас	160	Сернокислотная
Deep Rock Oil Corp.	Кушинг, Оклахома	140	»
Elk Refining Co.	Фолинг-Рок, Западная Виргиния	160	»
Esso Standard Oil Co.	Балтимора, Мэриленд	15	»
» » » »	Бейонн, Нью-Джерси	1030	Селективная и сернокислотная
» » » »	Батон-Руж, Луизиана	1190	То же
Freedom-Valvoline Oil Co.	Фридом, Пенсильвания	125	Сернокислотная
Golden Bear Oil Co.	Бейкерсфильд, Калифорния	175	Селективная
Gulf Oil Corp.	Филадельфия, Пенсильвания	175	»
» » »	Порт-Артур, Техас	1910	»
Humble Oil & Refg. Co.	Бейтаун, Техас	1940	Селективная и сернокислотная
Kendall Refg. Co.	Бредфорд, Пенсильвания	190	Селективная
Lion Oil Co.	Эльдорадо, Арканзас	160	Вакуумная и сернокислотная
McBride Refg. Co.	Ла-Бланка, Техас	15	Сернокислотная
MacMillan Pet. Corp.	Норфлет, Арканзас	215	Вакуумная
Magnolia Pet. Co.	Бомонт, Техас	860	Селективная
Mid-Continent Pet. Corp.	Тульза, Оклахома	955	»
National Refg. Co.	Финдлей, Огайо	95	Сернокислотная
Palomar Refg. Co.	Бейкерсфильд, Калифорния	—	Вакуумная
Penna. Refg. Co.	Карнс Сити, Пенсильвания	50	Сернокислотная
Pennzoil Co.	Ойл Сити, Пенсильвания	360	Селективная
Phillips Pet. Co.	Канзас Сити, Канзас	240	»
Pioneer Oil & Refg. Co.	Сомерсет, Техас	65	Сернокислотная
Premier Oil Refg. Co.	Форт-Ворс, Техас	110	»
Pure Oil Co.	Кебин Крик, Западная Виргиния	70	»
» » »	Нидерланд, Техас	318	Селективная
Quaker St. Oil Refg.	Эмлентон, Пенсильвания	270	»
» » » »	Фармерс Веллей, Пенсильвания	365	»
» » » »	Ойл Сити, Пенсильвания	95	Сернокислотная
» » » »	Санта Мэрис, Западная Виргиния	95	Селективная

* Не работавшие во время составления таблицы.

Продолжение табл. 29

Фирмы	Местонахождение завода	Производительность, *т/день*	Очистка
Richfield Oil Corp. . . .	Ветсон, Калифорния	45	Вакуумная и сернокислотная
Shell Oil Co., Inc.	Хаустон, Техас	445	Селективная
» » » »	Мартинес, Калифорния	490	Селективная и сернокислотная
» » » »	Вуод Ривер, Иллинойс	490	То же
Sinclair Refg. Co.	Ист Чикаго, Иллинойс	365	Селективная
» » »	Хаустон, Техас	515	»
» » »	Велсвил, Нью-Йорк	360	»
L. Sonneborn Sons, Inc. .	Франклин, Пенсильвания	80	Сернокислотная
» » » » .	Петролиа, Пенсильвания	160	»
Socony-Vacuum Oil Co. .	Олеан, Нью-Йорк	190	Селективная
» » » » .	Буффало, Нью-Йорк	160	Не указан
» » » » .	Паулсборо, Нью-Джерси	1115	Селективная
Standard Oil Co. of California	Ричмонд, Калифорния	1430	»
Standard Oil Co. (Ind) . .	Каспер, Вайоминг	100	»
» » » » . .	Уайтинг, Индиана	805	»
» » » » . .	Вуод Ривер, Иллинойс	165	»
Standard Oil Co. (Ohio) .	Клевленд, Огайо	240	Сернокислотная
» » » » .	Лама, Огайо	285	Селективная
» » » » .	Толедо, Огайо	145	Сернокислотная
Sun Oil Co.	Маркус Хук, Пенсильвания	1875	Вакуумная и селективная
The Texas Co.	Лоуренсвилл, Иллинойс	180	Селективная
» » »	Порт Артур, Техас	2545	»
Three Rivers Refinery. . .	Три Риверс, Техас	120	Вакуумная и сернокислотная
Tide Water Assoc. Oil . .	Авон, Калифорния	265	Очистка сернистым ангидридом
» » » » . .	Бейонн, Нью-Джерси	380	Селективная и сернистым ангидридом
Union Oil Co. of Calif. . .	Олеум, Калифорния	285	Селективная и сернокислотная
United Refining Co. . . .	Уоррен, Пенсильвания	220	Сернокислотная
Utah Oil Refg. Co.	Солт Лейк Сити, Юта	14	»
Welf's Head Oil Refg. . .	Рено, Пенсильвания	105	»

щенные масла (масляные полугудроны) получают, как правило, из асфальтовых, например, смаковерских нефтей.

Масла селективной очистки в виде рафинатов получают при обработке смазочных масел соответствующими растворителями. Экстрагированные этими растворителями фракции могут подвергаться дальнейшей обработке, в частности, контактной очистке глинами для улучшения их свойств. Чрезмерно темные экстракты не используются для получения консистентных смазок.

Смазочные масла, кроме того, делятся на группы в зависимости от их вязкости и температуры застывания. Можно указать, что смазочные масла требуемой вязкости могут быть получены либо смешением различных масел, либо посредством отбора соответствующих фракций при прямой перегонке исходных нефтей. Так, техасское нейтральное масло вязкостью 160 *сст* при 37,8° может быть получено путем отбора узкой фракции нефти или при смешении масел вязкостью 20 или 65 *сст* при 37,8° с маслом, имеющим вязкость при 37,8° 440 *сст*. Типы и сорта наиболее распространенных мало- и средневязких смазочных масел приводятся в табл. 30. Соответствующие брайтстоки и цилиндрстоки представлены в табл. 31.

Мы не упоминаем о регенерированных маслах, однако имеются сведения о применении этих масел, несмотря на их неидентичность, при производстве некоторых консистентных смазок.

В отдельных случаях находят применение высокоочищенные белые масла. Такие масла имеют обычно низкую вязкость. Типичным представителем белых масел является масло вязкостью от 19,5 до 20,7 *сст* при 37,8°, имеющее температуру вспышки 180° и температуру застывания —1°.

Во многих случаях при производстве консистентных смазок используются масляные битумы. Битумы могут быть двух типов: 1) неокисленные битумы, отдутые паром, и 2) битумы, окисленные при продувке воздухом до различной твердости. Вязкость окисленных битумов колеблется в пределах от 2130 до 2200 *сст* при 98,9°; температура вспышки превышает 215°, а температура застывания 25°. Неокисленные битумы имеют вязкость от 540 до 680 *сст* при 98,9°.

В ограниченных количествах при производстве консистентных смазок используется отход, получаемый при очистке парафинистых смазочных масел, — петролатум. Практически применяют два сорта петролатума. Для получения светлых смазок необходим петролатум, имеющий цвет от $2^1/_2$ до $3^1/_2$, пенетрацию от 170 до 220 и температуру плавления от 46 до 52°. Используются также более доступные и дешевые малоочищенные петролатумы, которые, по-видимому, имеют пенетрацию от 130 до 160 и температуру плавления от 53 до 57°. Иногда применяют петролатум с еще более высокой температурой плавления, примерно 63—66°, пенетрация которых близка к 90.

Свойства масел

Вязкость. Необходимая величина вязкости смазочного масла, используемого для производства консистентной смазки, определяется эксплуатационными условиями, в которых будет работать смазочный материал. При подборе рецептур консистентных смазок следует считаться с тем, что смазки могут применяться при весьма различных давлениях, скоростях и температурах. В большинстве типов узлов трения могут применяться смазочные материалы, существенно отличающиеся по вязкости. Вязкие масла обладают высокой прочностью масляной пленки. В то же время вязкость жидкости определяет ее сопротивление сдвигу. Поскольку во многих случаях консистентную смазку приходится продавливать через узкие зазоры в условиях низких температур, применение высоковязких масел с этой точки зрения может быть невыгодным. Можно указать, что в некоторых спецификациях на консистентные смазки для вооруженных сил рекомендуется применение маловязких масел. Некоторые вопросы, касающиеся выбора величин вязкости масел для получения различных смазок, рассмотрены в последующих главах.

Плотность. Плотность масел оказывает некоторое влияние на стоимость консистентных смазок. Дело в том, что масла при продаже измеряют в объемных, а консистентные смазки — в весовых единицах.

Плотность смазочных масел косвенно характеризует их химический состав и, следовательно, физико-химические свойства. Хилл и Коатс [18] предложили уравнение, связывающее плотность и вязкость масел. Вязкостно-весовая константа Хилла и Коатса отчасти характеризует тип масла. Этот показатель связан с индексом вязкости масел. Бонди [4] указывает, что плотность смазочных масел сама по себе не является надежным показателем их химического состава и ее необходимо рассматривать наряду с другими показателями.

Температура вспышки. Температура вспышки смазочных масел характеризует их испаряемость. В большинстве случаев низкая температура вспышки масла еще не говорит об опасности воспламенения консистентных смазок при применении, однако она указывает на опасность испарения масла из смазки, соприкасающейся с нагретыми деталями. Температура вспышки

Таблица 30

Типичные спецификации на мало- и средневязкие смазочные масла

Сорт масла	Вязкость при 37,8°, *сст*	Удельный вес $d^{15,6}_{15,6}$	Температура вспышки, °С	Температура воспламенения, °С	Температура застывания, °С	Цвет по N. P. A.[5]	Индекс вязкости
Пенсильванское[1]	10	0,8540	180	200	—23	1½	86,9
»	13	0,8591	188	215	—18	2½	85,7
»	20	0,8597	200	225	—18	1½	94,2
»	30	—	205	—	—18	3	—
»	37—38	0,8708	220	255	—18	4	101,9
»	95	0,8805	245	280	—18	5	99,3
Мидконтинентское:							
сернокислотной очистки[2]	13—16	0,8844—0,8762	170—175	200—205	—12 ÷ —18	2	—
то же	20—23	0,8899—0,8844	180—185	210—215	—12 ÷ —18	2	74
»	32—34	0,8956—0,8899	195—200	225—230	—12 ÷ —18	2½	70
»	38—40	0,8984—0,8927	200—205	230—235	—12 ÷ —18	2½	—
»	43—45	0,8984—0,8927	207—210	235—245	—12 ÷ —18	2½	78,5
»	54—56	0,9013—0,8956	210—215	245—250	—12 ÷ —18	2½	—
»	60—62	0,9013—0,8956	212—218	245—250	—12 ÷ —18	3	—
»	65—68	0,9042—0,8984	215—220	250—255	—12 ÷ —18	3	72
»	75—79	0,9042—0,8984	220—225	250—255	—12 ÷ —18	3	—
»	86—90	0,9042—0,8984	225,9—230	255—260	—12 ÷ —18	3	—
»	108—112	0,9071—0,9013	230—235	265—270	—12 ÷ —18	3	—
»	130—135	0,9100—0,9042	232—237	275—280	—12 ÷ —18	3	—
селективной очистки	32—34	Не менее 0,8762	Не менее 205	Не менее 238	—12 ÷ —18	2	Не менее 90

то же	34—38	То же	0,8762	То же	207	То же 240	—18	2	Не менее 90
»	43—45	»	0,8762	»	212	» 245	—12 ÷ —18	2½	» 91
»	54—56	»	0,8789	»	218	» 250	—12 ÷ —18	2½	» 91
»	65—67	»	0,8789	»	225	» 255	—12 ÷ —18	2½	» 92
»	65—67	»	0,8871	»	218	» 255	—12 ÷ —18	3	» 85
»	75—79	»	0,8789	»	230	» 265	—12 ÷ —18	2½	» 92
»	87—90	»	0,8789	»	238	» 275	—12 ÷ —18	3	» 92
»	87—90	»	0,8871	»	230	» 270	—12 ÷ —18	3	» 85
»	108—112	»	0,8871	»	245	» 280	—12 ÷ —18	3	» 85
Побережье Мексиканского залива									
светлое маловязкое [2]	15—17		0,9042		145	165	—25	2	—
то же	20—23		0,9100		160	182	—40	2	—
»	32—34		0,9188		165	188	30	2	—
»	43—45		0,9188		180	205	—30	2½	—
»	65—68		0,9188		190	215	—30	2½	—
»	108—112		0,9218		200	225	—23	3	—
»	162—166		0,9248		210	235	—18	3	—
»	195—200		0,9248		215	245	—12	3½	—
»	265—270		0,9279		225	255	—10	3½	—
»	440—450		0,9279		230	260	—4	4	—
»	16—18 (при 98,9°)		0,9340		235	265	—4	4	—
Калифорнийское [4]	43		0,9236		175	—	—37	2½	5

[1] Могут быть получены маловязкие масла с температурой застывания —12; —9 и —4°.
[2] Некоторые маловязкие масла имеют индекс вязкости выше 90.
[3] Масла, удовлетворяющие этой спецификации, могут иметь цвет от 5 до 6.
[4] Нефти, так же как и масла из них, значительно различаются по характеристикам.
[5] Национальная нефтяная ассоциация.

Таблица 31

Типичные спецификации на высоковязкие масла

Сорта масла	Вязкость при 98,9°, *сст*	Удельный вес $d^{15,6}_{15,6}$	Температура вспышки, °С	Температура воспламенения, °С	Температура застывания, °С	Цвет по N. P. A.[2]	Индекс вязкости
Брайтстоки:							
пенсильванский	30	0,8894	300	335	—18	5	102,2
пенсильванский[1]	31—33	—	280	—	—12	8	—
мидконтинентский	25	0,9042	270	295	—12 ÷ —18	5	81
D. B. S.							
то же	32—34	0,9100	280	315	—12 ÷ —18	6	80
»	32—34	0,9100	280	315	—4 ÷ —12	6	80
»	43—45	0,9188	305	335	—4 ÷ —12	6	81
селективной очистки	20—22	0,8899	260	300	—12 ÷ —18	5½	95
то же	20—23	0,8984	255	295	—12 ÷ —18	5½	88
»	24—26	0,8927	265	305	—12 ÷ —18	6	95
»	25—27	0,9013	265	305	—7 ÷ —12	6	88
	32—34	0,8956	285	325	—12 ÷ —18	7	95
	32—34	0,9013	285	325	—9	7	90
	31—32	0,8956	305	—	—7	6	100,5
Цилиндрстоки:							
пенсильванский 600	35	0,9007	295	330	—1	Зеленый	95
пенсильванский 650	46	0,9030	310	345	—1	То же	95
мидконтинентский	30—34	0,9279—0,9188	285	320	15	»	—
то же	39—43	0,9340—0,9218	288	320	10	»	—
»	43—47	0,9340—0,9218	288	335	7	»	52
»	43—49	0,9340—0,9248	315	350	7	»	—
»	65—69	0,9402—0,9309	330	360	7	»	—
техасский	41—43	0,9659—0,9593	200	230	2	»	—
Смаковерские неочищенные масла	12—15	0,9402	155	180	—25	Черный	—
то же	18—20	0,9529	165	190	—20	То же	—
»	30—34	0,9593	175	205	—15	»	—
»	41—43	0,9659	180	210	—9	»	—
»	52—56	0,9692	195	215	—7	»	—
»	63—67	0,9759	200	230	2	»	—

[1] Имеются также масла с температурой застывания —9 и —4°.
[2] Национальная нефтяная ассоциация.

характеризует безопасную температуру, при которой можно вести процесс изготовления смазки.

Температура застывания. Температура застывания смазочных масел соответствует температуре, при которой масло перестает вытекать из резервуара. Температура застывания, так же как и вязкость, может характеризовать прокачиваемость консистентных смазок через трубки или узкие зазоры. Однако зависимость между температурой застывания и эффективной вязкостью масла при низких температурах невелика. При применении двух одинаковых консистентных смазок, изготовленных на маслах с равной вязкостью (18,3 *сст* при 98,9°), но имеющих различные вязкостно-температурные характеристики и температуры застывания, может наблюдаться следующее явление. Смазка, изготовленная на масле, имеющем температуру застывания —4°, будет прокачиваться при —1° хуже, чем другая смазка, полученная на масле с температурой застывания +7°, но с более высоким индексом вязкости. Сообщалось также, что литиевая консистентная смазка, изготовленная на масле с температурой застывания —32°, имела одинаковую эффективную вязкость при —54° с другой литиевой смазкой, полученной на масле с температурой застывания —54°. Химический состав этих

масел неизвестен. Как предполагает Бонди [4], равная эффективная вязкость этих смазок может объясняться присутствием депрессорных присадок или различной величиной их пределов текучести.

Индекс вязкости. Бонди [4] считает, что для характеристики масел лучше пользоваться температурным коэффициентом вязкости, а не индексом вязкости. Однако пока в некоторых спецификациях на консистентные смазки регламентированы значения индексов вязкости масел (обычно индекс вязкости должен быть не ниже 50). Применять масла с высоким индексом вязкости целесообразно в тех случаях, когда необходимо улучшить прокачиваемость консистентных смазок, не повышая их пенетрацию или не снижая вязкости масла. Так как масла с высоким индексом вязкости (селективной очистки) имеют бо́льшую стоимость, чем масла сернокислотной очистки, они должны использоваться только в необходимых случаях или когда это предусмотрено спецификациями.

Кроме того, изготовление консистентных смазок с удовлетворительной мыльной структурой на маслах с высоким индексом вязкости затруднено.

Цвет. Цвет смазочных масел имеет важное значение при производстве так называемых прозрачных или просвечивающих консистентных смазок. Некоторый интерес представляет цвет масел при наблюдении в отраженном свете. Флуоресценция смазочных масел сильно зависит от наличия следов посторонних примесей — некоторые примеси снижают флуоресценцию, а другие усиливают ее. По данным Грюзе и сотрудников [16], соединения азота и альдегиды снижают флуоресценцию минеральных масел. По-видимому, поэтому в некоторые консистентные смазки добавляют нитробензол.

Стабильность цвета смазочных масел также представляет интерес при производстве консистентных смазок. Изменение цвета может обусловливаться действием тепла или света. На одном заводе предложен метод испытания стабильности цвета светлых масел. Образцы масла, налитые в пробирки, помещают в термостат с температурой 150° и выдерживают в нем 1 час. Изменение цвета масла не должно превышать половину балла по стандартной шкале. Некоторые неочищенные вязкие масла быстро темнеют. Например, отдельные сорта цилиндрстоков под действием солнечного света в течение 2 час. становятся с поверхности почти черными.

Анилиновая точка. Анилиновая точка представляет минимальную температуру, при которой равные объемы анилина и испытуемого образца масла образуют истинный раствор. Этот показатель позволяет судить о содержании в маслах ароматических углеводородов. Чем выше содержание ароматических углеводородов в масле, тем ниже анилиновая точка. В тех случаях, когда консистентная смазка соприкасается при эксплуатации с неопреном (каучук), содержание ароматических углеводородов в масле, применяемом для ее получения, должно быть минимальным. Поэтому в спецификациях на такие смазки устанавливается минимально допустимая анилиновая точка минерального масла.

Анализ смазочных масел

В спецификациях на масла, как правило, не приводятся результаты химического анализа. Поскольку оценка качества масел по результатам химического анализа имеет важное значение, ниже рассмотрены некоторые методы химического анализа.

Число нейтрализации. Число нейтрализации масел, характеризующее содержание органических кислот, не имеет существенного значения для большинства масел, используемых при производстве консистентных смазок. В спецификациях на материалы, рекомендуемые для производства консистентных смазок, должно быть указано на недопустимость присутствия водорастворимых щелочей или кислот. Как правило, в хорошо очищенных смазочных маслах эти вещества не встречаются.

Сера в смазочных маслах. Содержание серы в смазочных маслах может быть определено сжиганием в бомбе. В хорошо очищенных маслах сера присутствует в связанном виде и является неактивной в коррозионном отношении, т. е. не вызывает изменения цвета полированной медной пластинки при температуре 100°. Имеются сведения о том, что масла, содержащие значительные количества неактивной серы, способны выдерживать большие удельные нагрузки на подшипники. Этот факт соответствует действительности для противозадирных трансмиссионных масел, но не всегда подтверждается при применении консистентных смазок.

Темные неочищенные масла вязкостью от 13 до 65 *сст* при 98,9°, полученные из нефтей смаковерских месторождений, содержат соответственно от 2,4 до 3% серы. Маловязкие бесцветные масла, полученные из того же сырья, содержат всего 0,3—0,4% серы.

Вода в смазочных маслах. В свежих очищенных смазочных маслах вода, как правило, не содержится. Однако при неисправности нагревательных змеевиков в цистернах или резервуарах для хранения вода может попасть в масло. Присутствие воды обнаруживают, испытывая масло на вспенивание при нагревании. Содержание воды (в %) может быть определено по методу ASTM D 95—46. Для низкокачественных масел и нефтяных остатков содержание воды можно определить при центрифугировании (метод ASTM D 96—50T).

Число осадка. Число осадка для тяжелых остаточных масел (цилиндровых и др.) соответствует числу миллилитров осадка, образующегося при центрифугировании смеси 10 *мл* масла с 90 *мл* лигроина.

В случаях, когда в спецификациях на консистентные смазки указывается максимально допустимое содержание асфальтовых и смолистых веществ, это испытание может служить критерием при подборе масла.

17. ЩЕЛОЧИ

Большинство мыл, применяемых при производстве консистентных смазок, получают омылением жиров и растительных масел или нейтрализацией жирных кислот в процессе производства смазок. Для омыления этих продуктов применяют щелочи. Ниже приводятся некоторые сведения и спецификации на различные щелочи. Щелочи, имеющие ограниченное применение, рассмотрены в разделах, посвященных отдельным типам консистентных смазок.

Гидроокись кальция

Гидроокись кальция, использующуюся при производстве консистентных смазок, почти всегда получают из гашеной извести, представляющей собой сухой порошок, получаемый путем обработки негашеной извести водой. Гашеная известь состоит в основном из гидроокиси кальция или смеси гидроокиси кальция, окиси магния и гидроокиси магния. Практически применяют два типа гашеной извести, а именно: известь с высоким содержанием кальция и магниевую или доломитовую известь. Первый продукт содержит менее 5% окиси магния и более пригоден для производства консистентных смазок. Доломитовая известь содержит в среднем около 40% окиси магния.

Качество гашеной извести зависит от наличия загрязнений в известняке, из которого она получается. Желательно применять более чистую известь. В связи с этим Подкомитет III Комитета С-7 ASTM совместно с Техническим комитетом Национального института консистентных смазок (NLGI) в 1948 г. сделали обзор спецификаций на гашеную известь. В табл. 32 приводятся разработанные этими организациями требования к качеству гашеной извести, а также рекомендации Клемгарда [20] и Гарлика [10]. Там же приводится характеристика товарной гашеной извести вполне удовлетворительного качества.

Таблица 32

Рекомендации по составу гашеной извести

Содержание компонентов, %	Технический комитет NLGI	Подкомитет ASTM	Гарлик	Клемгард	Товарная известь
CaO, не менее	72	70	75,2	71,5—73,5	74,29
$CaCO_3$, не более	3	—	—	—	—
MgO, не более	2	1,5	—	0,75	0,38
SiO_2, не более	1	1	0,5	0,45	0,4
Fe_2O_3, не более	—	0,5	0,2	—	0,1
Фракция, проходящая через сито 200 меш, не менее	—	98	—	95	99,79
Фракция, проходящая через сито 325 меш, не менее	—	95	—	—	99,63

Несмотря на то, что при фильтрации готовой консистентной смазки из нее удаляют частицы кремния и железа и, может быть, частично крупинки карбоната кальция, все же необходимо применять известь с возможно меньшим содержанием этих примесей.

Достоверно не выяснено, реагирует ли окись магния, присутствующая в гашеной извести, с жировыми материалами в процессе омыления. Если этого не происходит, то она будет оставаться в смазке в виде нежелательных загрязнений. Имеется указание [10], что присутствие в извести окиси магния вызывает колебания качества консистентных смазок, ввиду чего такую известь применять не следует. Иттнер [19] заявляет, что при применении доломитовой извести образуются кальциево-магниевые мыла. Клемгард [20] описывает водостойкую консистентную смазку, загущенную смесью кальциево-магниевых мыл. Основываясь на приведенных примерах, можно сделать вывод, что предвзятое мнение о вреде присутствия магния в извести, применяемой для производства консистентных смазок, несправедливо. Некоторые исследователи, однако, считают, что применение извести с большим содержанием магния приводит к понижению температуры каплепадения консистентных смазок.

Качество гашеной извести при использовании ее для омыления жиров определяется не только химическим составом. Гарлик [10] указывает, что скорость химической реакции между отдельными образцами гашеной извести одинакового химического состава и жирами, и особенно жирными кислотами, может сильно изменяться. Вотборн [35] также указывает, что отдельные образцы гашеной извести одного и того же химического состава не всегда обладают одинаковой реакционной способностью. Реакционная способность гашеной извести, по-видимому, характеризуется скоростью осаждения ее из суспензии. Ввиду того, что гидроокись кальция плохо растворима в воде (всего лишь 0,07—0,18%), важно, чтобы частички извести имели возможно меньший размер.

Иногда при производстве консистентных смазок наблюдается уменьшение активности гашеной извести в процессе хранения. Это связано с тем, что гашеная известь на воздухе медленно превращается в карбонат кальция. С целью предотвращения порчи извести рекомендуется не допускать ее обдува воздухом, например, закрывая ее брезентом.

Гашеная известь обычно транспортируется в бумажных мешках весом 22,5 *кг*. Упаковка гашеной извести в клеенчатые мешки недопустима в связи с опасностью разрушения упаковочного материала.

Каустическая сода

Существует несколько сортов каустической соды или гидроокиси натрия, однако в производстве консистентных смазок применяют только твердую, чешуйчатую или жидкую каустическую соду. Твердую каустическую

соду перевозят в бочках вместимостью 300 *кг*. Этот сорт гидроокиси натрия имеет наименьшую стоимость и наиболее доступен в большинстве районов США. Недостатком твердой каустической соды является необходимость ее растворения перед применением. Чешуйчатую каустическую соду перевозят в 45 или 180-килограммовых бочках. Стоимость ее несколько выше (на 90 центов за 100 *кг*) стоимости твердой каустической соды. На некоторых заводах готовят водные растворы каустической соды в той же емкости, где проводят омыление жира. При этом для растворения и перекачки жидкого каустика не требуется специального оборудования. Товарная жидкая каустическая сода имеет крепость 71—74% или 48—50%. Если на заводе перерабатывают относительно небольшие количества таких материалов, то применение специального оборудования для хранения и перекачки жидкой каустической соды не оправдывает себя. В главе, посвященной технологическому оборудованию, описаны методы обращения с каустической содой.

В твердой или чешуйчатой каустической соде содержится примерно 98% NaOH. При длительном хранении твердой каустической соды или ее растворов в негерметичной таре, а также при ее перемешивании возможно образование углекислого натрия. Для предотвращения этого явления на одном из заводов на поверхность щелочного раствора наливают слой маловязкого масла. Рецептуры консистентных смазок предусматривают дозировку гидроокиси натрия в весовых единицах. На некоторых заводах приготовляют растворы каустической соды определенной крепости и все дальнейшие расчеты производят применительно к щелочи этой крепости. В других случаях при применении растворов с различной плотностью пользуются таблицами пересчета на соответствующее содержание твердой каустической соды.

Гидроокись бария

В первое время для производства бариевых консистентных смазок было доступно использование только октагидрата бария. В последующем удалось добиться снижения содержания влаги в октогидрате и получить товарный пентагидрат бария. Ввиду того, что пентагидрат бария содержит меньше воды, которая должна быть удалена при варке смазки, на одном из заводов было организовано производство бариевых консистентных смазок с использованием этого продукта. Безводная гидроокись бария слишком дорога, чтобы применять ее при производстве смазок. Предлагалось применять окись бария, которая легко гидратируется с образованием $Ba(OH)_2$. Однако доступные по цене сорта окиси бария содержат сульфиды. Образующийся при гидратации сероводород заставил отказаться от этого метода получения гидроокиси бария.

Гидроокись бария поступает в продажу в гранулированном или хлопьевидном виде, упакованная в деревянные бочки с защитным покрытием или в двойные бумажные мешки. Она легко взаимодействует с углекислотой, поэтому ее нельзя хранить в негерметичной таре. Гранулированная гидроокись бария реагирует с углекислым газом более интенсивно, чем хлопьевидная.

В табл. 33 приводится средний химический состав товарной гидроокиси бария, полученной с различных заводов.

Гидроокись лития

В табл. 34 приведен гарантийный состав моногидрата гидроокиси лития производства трех заводов. Этот продукт выпускается в кристаллическом виде и упаковывается в металлические или фибровые бочки, вмещающие от 45 до 180 *кг*. В некоторых случаях, возможно, в связи с повышенной температурой, при которой производится упаковка, кристаллы $LiOH \cdot nH_2O$ сплавляются, что приводит к образованию твердой лепешки. Обычно порошкообразная гидроокись лития свободно высыпается из тары и удобна в обращении.

Таблица 33

Средний химический состав товарных сортов гидроокиси бария

Содержание компонентов, %	Пентагидрат окиси бария	Октагидрат окиси бария	
$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	—	97,5—99,8	96—100
$Ba(OH)_2 \cdot 5H_2O$	99	—	—
$BaCO_3$	0,8	0,5—1,5	1,0—1,5
Железо	0,02	0,001—0,003	0,003—0,006
Не растворимые в кислоте соединения	0,3	0,05—0,09	0,1
Хлориды	—	—	0,006
Сульфаты кальция и щелочных металлов	—	—	0,14
BaS	—	Отсутствие	*Не более 0,05*

Таблица 34

Гарантийный состав товарных моногидратов гидроокиси лития

Содержание компонентов, %	Заводы		
	A	B	C
LiOH, не менее	53,5	55	53,2
Карбонаты в пересчете на CO_2, не более	0,2	0,6	0,25
Fe_2O_3 и Al_2O_3, не более	0,005	0,05	0,05
Не растворимые в воде соединения, не более	0,005	0,1	—
Другие щелочи в пересчете на Na_2O, не более	0,5	1	—
CaO, не более	—	—	0,1

Кристаллическая гидроокись лития может быть добавлена непосредственно в варочный котел или предварительно диспергирована в воде. Она плохо растворяется в воде (14,9 *г* на 100 *мл* воды при 100°). Подобно другим щелочам попадание гидроокиси лития на кожу опасно и поэтому при обращении с ней должны быть приняты необходимые меры предосторожности. Раньше содержание натриевых соединений в гидроокиси лития, по-видимому, превышало максимально допустимое в настоящее время количество (1%). Ввиду того, что ингибитирование литиевых консистентных смазок против окисления не связано с особыми трудностями, присутствие в гидроокиси лития небольших количеств железа, очевидно, безвредно. Ввиду слабой реакционной способности углекислого лития (плохо растворимого в воде) он может оставаться в виде твердых частиц в готовой консистентной смазке.

Мейер [27] указывает, что присутствие ионов N, K, Cl и SO_4 способствует снижению консистенции литиевых смазок и понижает их стойкость к окислению.

18. КРАСИТЕЛИ

Цвет большинства консистентных смазок определяется цветом минеральных масел. Для придания смазкам красновато-зеленоватого оттенка часто используют смеси брайтстока или небольших количеств цилиндрстоков со светлыми маслами. В консистентных смазках часто применяют и специальные красители. По-видимому, при применении красителей пресле-

дуются две цели: первая — обеспечить определенный цвет готовой смазки и вторая — добиться получения цвета, характерного для высокоочищенных масел.

Почти все красители, применяющиеся для окраски консистентных смазок, растворимы в маслах. Имеются красители, специально предназначенные для придания зеленоватого или красноватого флуоресцирующего оттенка минеральным маслам. Такие же красители могут применяться и в консистентных смазках. При подборе красителей следует обращать внимание на их стабильность к действию света и тепла, а также к действию свободных щелочей или жирных кислот.

В консистентные смазки добавляют главным образом следующие краски: зеленую, оранжевую, красную и желтую. На 10 *т* консистентной смазки расходуется около 1 *кг* красителя. До добавления красителя к смазочным материалам желательно его растворить в нагретом масле. В противном случае окраска готовой смазки будет неравномерной.

19. ОДОРИЗАТОРЫ

К некоторым консистентным смазкам добавляют одоризаторы. При применении низкосортных жиров одоризаторы необходимы для улучшения запаха консистентной смазки. В других случаях одоризаторы могут применяться для облегчения распознавания сортов смазок.

Большинство эфирных масел, составляющих основу одоризаторов, сравнительно дешевы. Изредка к консистентным смазкам все еще добавляют нитробензол. При выборе одоризаторов необходимо учитывать их стабильность к действию свободных щелочей или жирных кислот, а также влияние на антиокислительную стабильность смазочного материала.

Одоризаторы должны добавляться в консистентные смазки при возможно более низких температурах (после изготовления смазки). На 10 *т* смазочного материала достаточно 250 *г* одоризатора.

20. НАПОЛНИТЕЛИ

Для повышения пластичности консистентных смазок и уменьшения их вытекания из узлов трения, а по некоторым данным, и для улучшения их смазочных свойств к ним добавляют разнообразные твердые наполнители. Большинство из них является неорганическими веществами. Применяемые наполнители и их свойства рассмотрены позже, здесь же мы ограничимся указанием на некоторые из подобных материалов. Приводимый перечень наполнителей не претендует на полноту.

Графит

Графит является одним из наиболее широко применяемых наполнителей. К консистентным смазкам добавляют различные сорта графита. Естественный порошкообразный или чешуйчатый графит может содержать несколько процентов посторонних примесей. Искусственный графит может быть получен в коллоидальном или порошкообразном виде. Порошкообразный искусственный графит имеет форму мелких чешуек. В случаях, когда требуется продукт с высоким содержанием углерода, необходимо применять искусственный графит. В спецификациях обычно указывается дисперсность частиц графита, содержание углерода и зольность (табл. 35).

Асбест

Асбест, применяемый в качестве наполнителя консистентных смазок, называется обычно «пылевидным асбестом». Один из сортов такого асбеста известен под маркой 7RF. Для сортировки асбестов применяют шесть сит. Пылевидный асбест не содержит частиц, задерживаемых ситами 4, 10 и 20 меш.

Таблица 35

Сорта графита, рекомендуемые для применения в консистентных смазках

Сорт	Фракция, проходящая через сито 200 меш, %	Зольность в %, не более	Содержание углерода в %, не менее
Искусственный порошкообразный	99	0,2	99
То же	98	0,8	—
Искусственный чешуйчатый, мелкозернистый	98	1	99
Естественный порошкообразный, обогащенный методом воздушной сепарации	96	15	90
Естественный № 4, чешуйчатый	75	15	80
Естественный крупночешуйчатый	—	15	60
Естественный мелкочешуйчатый	90	15	85—90

Все асбестовые материалы содержат абразивные примеси, при этом асбест, добываемый в США, в этом отношении хуже канадского асбеста.

Слюда, тальк и вермикулит

Эти минералы по химическому составу близки к асбесту, но отличаются от него по типу кристаллической решетки.

Частицы слюды могут иметь разные размеры — от больших чешуек до мелкого порошка. Клемгард [20] указывает, что в колесных консистентных смазках чаще всего применяется слюда с размерами частиц 40, 50 и 80 меш.

В настоящее время выпускается несколько сортов талька. В качестве наполнителя консистентных смазок наиболее желательно использовать тонкоизмельченный тальк. Серый цвет талька позволяет получить слабоокрашенные смазки.

Золотисто-желтые частицы вермикулита по форме и величине соответствуют слюдяным (чешуйки различного размера или мелкий порошок).

Все материалы, применяемые в качестве наполнителей консистентных смазок, должны быть достаточно мягкими.

Окиси металлов

Из многих различных окисей металлов в качестве наполнителей консистентных смазок должны по возможности отбираться тонкодисперсные вещества, что предусматривается в спецификациях на эти материалы. В качестве наполнителей практически используют окись алюминия, окись магния, свинцовый сурик, двуокись титана и окись цинка. В табл. 36 перечислены окиси некоторых металлов, которые могут применяться как наполнители консистентных смазок.

Порошкообразные металлы

В качестве наполнителей некоторых консистентных смазок применяют металлы в порошкообразном виде или в виде чешуек. Для этой цели выгоднее, по-видимому, применять более мягкие металлы. Различие в размерах частиц и чистоте металлов обусловливает существование различных сортов наполнителей, приготовляемых из одного и того же металла.

К металлическим наполнителям относятся: алюминиевый порошок помола от 120 до 400 меш; чешуйчатые частицы меди; товарный порошко-

Таблица 36

Товарные окиси металлов, используемые в качестве наполнителей консистентных смазок

Химическая формула	Содержание окиси в %, не менее	Фракция, проходящая через сито 325 меш в %, не более	Средний размер частиц, μ
Al_2O_3	63,5	0,2	0,6
MgO	96	5*	—
Pb_3O_4	85	1	—
Pb_3O_4	95	—	—
Pb_3O_4	97		
TiO_2	97	1	0,3
ZnO	99,3	0,15	0,25

* Сито 200 меш.

образный свинец, 99,5% которого проходит через сито 50 меш; такой же порошок сверхтонкого помола, 1,6% которого задерживается ситом 100 меш; цинковая пыль 97,5%-ной чистоты, 98% которой проходит через сито 325 меш.

Сульфиды металлов

В качестве наполнителя консистентных смазок предлагалось использовать товарный краситель литопон. Этот пигмент состоит из 26% сульфида цинка, 1% окиси цинка и 73% сульфата бария. Фракция порошкообразного литопона удовлетворительного качества, остающаяся на сите 325 меш, не превышает 1%. Средний размер частиц у некоторых сортов литопона составляет примерно 0,4 μ.

Можно использовать также коллоидальный дисульфид молибдена. Используемый материал должен быть по возможности высокодисперсным. При просеивании одного из сортов дисульфида молибдена остаток на сите 200 меш составлял 5%, на сите 400 меш 24%. Этот сорт дисульфида молибдена содержал от 90 до 94% чистого MoS_2. В других товарных сортах содержание MoS_2 составляет от 99 до 99,9%.

Газовая сажа

Сейчас используется несколько сортов газовой сажи. Размер частиц газовой сажи не может служить единственным критерием оценки ее загущающей способности, поскольку консистентная смазка после добавления сажи вновь подвергается механической обработке. Один из сортов сажи, а именно, ацетиленовая сажа, является все же скорее загущающим агентом, а не просто механическим наполнителем в консистентной смазке.

Размер частиц высококачественной газовой сажи равняется примерно 0,1 μ.

21. СИНТЕТИЧЕСКИЕ СМАЗОЧНЫЕ ЖИДКОСТИ

Доля синтетических смазочных жидкостей (масел), использующихся для изготовления консистентных смазок, невелика. Однако в настоящее время они приобретают все большее значение.

Согласно Бонди [4], синтетические смазочные материалы могут быть разделены на две группы. Первая группа, к которой относятся главным образом продукты углеводородного характера, применяется в качестве заменителей нефтяных масел и получается обычно путем полимеризации алифатических олефинов. Вторая группа включает соединения, обладаю-

щие специфическими свойствами, отличными от свойств нефтепродуктов. Из числа синтетических масел, входящих в последнюю группу, можно указать сложные эфиры, полимеры окиси полиалкилена и полисилоксаны. Продукты, входящие во вторую группу, более дороги, чем нефтепродукты; по этой причине область их применения ограничивается смазочными материалами специального назначения.

Ларсен и сотрудники [23] рассмотрели свойства ряда синтетических смазочных материалов. Эта работа может быть использована как при применении подобных продуктов, так и при разработке рецептур смазок. В этой связи можно указать также статьи, приведенные в симпозиуме по синтетическим смазочным маслам (Industrial and Engineering Chemistry, 42, p. 2414—2467).

22. ОЛЕФИНОВЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Производство полибутенов в США сосредоточено на заводах двух нефтяных компаний. Эти продукты нашли очень ограниченное применение при производстве консистентных смазок. Олефиновые полимеры получаются в результате полимеризации бутенов с прямой и разветвленной цепями. При этом, по всей вероятности, получается смесь углеводородов изостроения, в которой некоторые молекулы содержат одну двойную связь. Такие полимеры представляют светлые жидкости средней вязкости и липкости, их молекулярный вес колеблется в пределах от 350 до 1000. Некоторые исследователи указывают следующий состав этих полимеров: 85—98% высокомолекулярных моноолефинов и 15—2% изопарафинов. Свойства некоторых товарных сортов олефиновых полимеров, используемых для производства консистентных смазок, приведены в табл. 37.

Таблица 37

Основные характеристики товарных сортов полибутенов

Показатели	L-10	№ 8	L-50	L-100	№ 12	№ 16	H-35	H-50	№ 20
Средний молекулярный вес	330	370	420	470	530	575	660	700	670
Вязкость, *сст*:									
при 37,8° С	23,9	72,4	112	225	715	1230	1740	3080	3640
при 98,9°	4,3	8,1	12,4	19,2	34,2	50,6	81,2	117	118
Индекс вязкости	100	82	105	102	80	91	—	—	103
Цвет по N. P. A.[1]	1,5	1	1,5	1,5	—1	—1	1,5	1,5	—1
Удельный вес $d^{15,6}_{15,6}$	0,831	0,850	0,847	0,854	0,870	0,880	0,871	0,878	0,890
Температура вспышки, °С	110	154	113	118	177	177	138	146	210
Температура воспламенения, °С	—	166	—	—	196	199	—	—	224
Температура застывания, °С	—55	—40	—37	—32	—25	—18	—18	—15	—12
Иодное число	53	—	46	43	—	—	36	34	—
Кислотное число, *мг* КОН	—	0,01	—	—	0,01	0,02	—	—	0,01
Содержание свободной серы	—	Отсутствие	—	—	Отсутствие		—	—	Отсутствие
Общее содержание серы, %	—	0,02	—	—	0,03	0,02	—	—	0,03
Содержание хлора, входящего в состав органических соединений, %	—	0,003	—	—	0,003	0,027	—	—	0,003

[1] Национальная нефтяная ассоциация.

Олефиновые полимеры смешиваются как с синтетическими, так и с нефтяными маслами. В некоторые консистентные смазки, полученные на сложных двухосновных диэфирах, в качестве модификатора структуры [17] вводится от 1 до 2% полибутена.

23. ПОЛИАЛКИЛЕНГЛИКОЛИ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Товарное название синтетических масел типа полиалкиленгликолей — юконовые жидкости. Различают четыре типа юконовых жидкостей: два — водорастворимые и два — водонерастворимые. Вязкость отдельных сортов юконовых жидкостей всех типов колеблется в достаточно широких пределах. Точный химический состав товарных полиалкиленгликолевых жидкостей неизвестен. Все же исходя из того, что такие эфиры образуются при конденсации окиси этилена или окиси пропилена со спиртами или гликолями (с последующей этерификацией продуктов конденсации), можно сделать некоторые выводы о составе эфиров, основываясь на их растворимости. При преобладании окиси этилена получаются полиалкиленгликоли, растворимые в воде; если же преобладает окись пропилена, то они будут лучше растворяться в нефтепродуктах. Отдельные химические группы, входящие в состав полиалкиленгликолей, также влияют на их растворимость. Некоторые из полимеров, содержащие гидроксильные группы, хорошо растворимы в воде, в то время как полимеры с алкильными группами лучше растворимы в маслах.

Юконовые жидкости применяются при производстве ряда консистентных смазок [28]. В некоторых случаях жидкая основа консистентных смазок может состоять из смеси юконовых жидкостей и двухосновных сложных эфиров. Характеристика некоторых полиалкиленгликолевых жидкостей представлена в табл. 38.

Полиалкиленгликоли и их производные отличаются хорошими вязкостно-температурными свойствами и низкой температурой застывания, однако они, по данным Ларсена и сотрудников [23], имеют относительно низкую антиокислительную стабильность и для их стабилизации против окисления необходимо применять соответствующие присадки.

Таблица 38

Основные характеристики товарных полиалкиленгликолевых жидкостей

Показатели	818	LB135	LB385	LB1145	50-HB-400
Вязкость, *сст*:					
при 37,8°	12,5	28,7	83,4	248	86,6
при 98,9°	2,9	5,83	14,9	37,9	17
Индекс вязкости	115	148	144	137	149
Температура застывания, °С	—55	—48	—37	—29	—37
Температура вспышки, °С	—	149	221	221	221
Температура воспламенения, °С	—	177	260	266	279
Удельный вес при 15,6°	—	0,981	0,996	1,003	1,047

Примечание. Масла серии LB растворяют от 1 до 8% воды. Масла серии HB смешиваются с водой при обычных температурах. Буква X в маркировке жидкостей обозначает, что к ним добавлены ингибиторы окисления.

24. СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ

Многие сложные эфиры выпускаются в промышленных масштабах. Значительная часть из них исследована с точки зрения возможности использования в качестве жидкой фазы консистентных смазок. Некоторые исследователи предложили применять для этих целей отдельные одноосновные сложные эфиры, однако Гланис и сотрудники [13] указывают, что, как правило, одноосновные сложные эфиры вследствие их неудовлетворитель-

ной смазочной характеристики в широком диапазоне температур мало пригодны в качестве основы консистентных смазок.

Брид и сотрудники [6] на основании изучения структуры эфиров рекомендуют применять двухосновные сложные эфиры. Они сделали вывод, что наиболее желательными характеристиками для производства низкотемпературных смазок обладают двухосновные алифатические сложные эфиры с короткими боковыми алкильными цепями. На основании этих данных было приготовлено и исследовано (с точки зрения пригодности в качестве смазочных материалов) 34 индивидуальных двухосновных сложных эфира.

Производство сложных эфиров сосредоточено на заводах, выпускающих пластификаторы. Ларсен и сотрудники [23] указывают, что ввиду высокой стоимости пригодных для применения в качестве смазочных материалов двухосновных сложных эфиров (50—100 центов за килограмм) они могут использоваться лишь в тех случаях, когда нефтепродукты не удовлетворяют требованиям эксплуатации. В табл. 39 приводится перечень и свойства некоторых двухосновных сложных эфиров, предложенных для производства консистентных смазок.

Таблица 39

Основные характеристики двухосновных сложных эфиров

Соединение	Кинематическая вязкость в *сст* при			Индекс вязкости	Температура застывания, °С	Температура вспышки, °С	Удельный вес
	37,8°	98,9°	—40°				
Ди-(2-этилгексил) себацинат	12,5	3,31	1450	154	—57	221	0,912
Ди-(2-этилгексил) адипат	8,2	2,38	1290	144	—65	193	0,922
Ди-(2-этилгексил) азелаат	11,4	3,06	1190	146	—59	229	0,915
Ди-изооктил адипат	10,2	2,84	990	143	—79	210	0,926
Ди-(1-этилпропил) себацинат	7,4	2,28	500	133	—	193	0,919
Ди-(тетрадецил) себацинат	44,4	6,53	65000	107	—51	—	0,884

25. ПОЛИСИЛОКСАНОВЫЕ (СИЛИКОНОВЫЕ) ЖИДКОСТИ

Хотя силиконовые полимеры выпускает ряд фирм, однако лишь одна компания (Dow-Corning Co) применяет эти жидкости для производства консистентных смазок. Грант и сотрудники [14] указывают, что консистентные смазки готовятся на силиконовых жидкостях четырех типов. В табл. 40 приведены основные свойства этих жидкостей; одна из них представляет метилсилоксановый полимер, а остальные — метилфенилсилоксановые полимеры.

Отдельные сорта, относящиеся к двум первым типам жидкостей, могут иметь вязкость, отличную от приведенной в табл. 40. Интересно отметить, что стоимость силиконовых жидкостей составляет примерно 10 долларов за килограмм.

Ценным свойством силиконовых жидкостей является малое изменение вязкости с температурой и хорошая стабильность к окислению при температурах, близких к 200°. При температурах выше 200° силиконы легко окисляются, при этом вначале выпадает твердый гелеобразный осадок, а затем происходит обугливание и образование твердого нескообразного вещества.

Таблица 40

Основные свойства товарных силиконовых жидкостей

Показатели	DC 500		DC 200			DC 550	DC 710
Вязкость, *сст*:							
при 25°	10	50	100	350	1000	100—150	500
при 37,8°	7,5	39,7	76,9	271	770	84,7—86,6	229
Вязкостно-температурный коэффициент	0,57	0,59	0,60	0,62	0,62	0,75	0,89
Температура застывания, °С	—67	—55	—55	—50	—50	—48	—12
Температура вспышки, °С	177	282	316	329	338	316	316
Удельный вес d_{25}^{25}	0,940	0,955	0,968	0,972	0,973	1,08	1,11

Другим недостатком силиконовых жидкостей, который также следует иметь в виду, являются (при отсутствии присадок) плохие смазочные свойства, особенно при трении стали по стали.

26. ХЛОРИРОВАННЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Некоторое применение в качестве жидкой основы консистентных смазок находят хлорированные дифенилы, известные под названием «Ароклор». Эти продукты имеют хорошую антиокислительную и термическую стабильность. С увеличением содержания хлора их вязкость повышается. Пентахлордифенил, по-видимому, является наиболее вязким соединением, которое еще может применяться в смазочных материалах. Хлорированные углеводороды относительно инертны к металлам, исключая медь; однако, несмотря на это, они имеют хорошие противозадирные свойства. Ароклоры не гидролизуются в присутствии воды и сравнимы в этом отношении с минеральными маслами. Характеристики некоторых хлорированных дифенилов представлены в табл. 41.

Наиболее вязкие сорта ароклоров не воспламеняются. Эти соединения имеют удельный вес примерно в 1,5 раза больший, чем вода, что важно с точки зрения их применения в подводных условиях.

Таблица 41

Основные свойства товарных хлорированных дифенилов

Показатели	Тип продукта	
	Ароклор 1248	Ароклор 1254
Вязкость, *сст*:		
при 37,8°	39,7—51,7	396—836
при 98,9°	2,8—3,1	5,3—7
Температура застывания, °С	—7	8—12
Температура вспышки, °С	193—196	Отсутствует
Температура воспламенения, °С	Отсутствует	Отсутствует
Удельный вес d_{25}^{25}	1,447—1,457	1,538—1,548

ЛИТЕРАТУРА

1. Auld, Col. S. J. M. Inst. Spokesman, 10, No. 10, 4, 1947.
2. Benitez M. P. and Levey H. A. Inst. Spokesman, 15, No. 3, 28, 1951.
3. Bevin Sydney and Georgi C. W. Inst. Spokesman, 7, No. 12, 4, 1944.
4. Bondi A. Physical Chemistry of Lubricating Oils. New York, Reinhol Publishing Corporation, 1951.
5. Bray Ulric B. Paper, N. P. A., Cleveland, Apr. 20, 1951.

6. Bried E. M., Kidder H. F., Murphy C. M. and Zisman W. A., Ind. Eng. Chem., 39, 484—91, 1947.
7. Dept. of Commerce-Bureau of Census Facts for Industry Series 6—8—51, 1947.
8. Emery Industries, Bulletin on Dimer Acid, Feb. 11, 1950.
9. Evans E. A. J. Inst. Petroleum, 35, 379—90, 1949.
10. Garlick, J. Inst. Petroleum Technol., 20, 835, 1934.
11. Georgi C. W. and Stucker J. B. J. Am. Oil Chemists Soc., 24, 15, 1947; Inst. Spokesman, 11, No 2, 14, 1947.
12. Gillespie D. C. T., Wool Wax, Washington D. C. Hobart Publishing Company, 1948.
13. Glavis F. S. and Stringer H. R. ASTM Special Technical Publication No. 77, 1947.
14. Grant G. 3rd., and Currie C. C. Mech. Eng., 73, 311—6, 1951.
15. Graziani O., Haas F. C. and Hetchler J. D. Inst. Spokesman, 14, No. 5, 10, 1950.
16. Gruse and Stevenson. Chemical Technology of Petroleum. New York, McGraw-Hill Book Company, 1942.
17. Hain G. M., Jones D. T., Merker R. L. and Zisman W. A. Ind. Eng. Chem., 39, 500—6, 1947.
18. Hill and Coats. Ind. Eng. Chem., 20, 641, 1928.
19. Ittner M. H. U. S. Pat. 2319405, May 18, 1943.
20. Klemgard E. N. Lubricating Greases — Their Manufacture and Application, New York, Reinhold Publishing Corporation, 1937.
21. Kolfenbach John J. and O'Halloran Rosemary. U. S. Pat. 2540533—4, Feb. 6, 1951.
22. Lacey F. E. Inst. Spokesman, 13, No. 1, 7, 1949.
23. Larsen R. G. and Bondi A. Ind. Eng. Chem., 42, 2421—7, 1950.
24. Leslie R. Petroleum (London), 14, 3608, 1951.
25. Maass W. Seifensider-Ztg., 66, 172—85, 1939.
25a. Markley Klare S. «Fatty Acids», New York, Interscience Publishers, 1947.
26. McLeod W. G., личное сообщение.
27. Meyer H. C., Jr., Foote Prints, 16, No. 1, 3—8, 1944.
28. Millet W. H. Ind. Eng. Chem., 42, 2436—41, 1950.
29. Morway Arnold J., and Smith, Paul V. U. S. Pat. 2567023, Sept. 4, 1951.
30. Петров, Маслобойно-жировое дело, 34, 1929.
31. Rhodes R. K. Inst. Spokesman, 16, No. 8, 14—15, 1951.
32. Sheely M. L. Paper, NLCI Meeting, Oct. 12—13, 1936.
33. Stenersen Harry. Chem. & Eng. News, 29, 2332, 1951.
34. Stingley Dale V. Inst. Spokesman, 16, No. 1, 8, 1952.
35. Washburn D. E. ASTM Symposium on Lime, p. 36—42, March 8, 1939.

ГЛАВА 5

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА

1. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ПРОИЗВОДСТВА КОНСИСТЕНТНЫХ СМАЗОК

В настоящее время известны периодические и непрерывные процессы производства консистентных смазок.

Периодический способ более старый и более распространенный. При периодическом производстве вес одной партии консистентной смазки может колебаться от нескольких сотен килограммов до 10—15 *т*.

Существуют различные варианты периодического и непрерывного способов производства консистентных смазок. Некоторые из них рассмотрены в следующих разделах.

Описанию оборудования, применяемого для производства консистентных смазок, посвящена глава 6. Некоторые сведения, касающиеся технологического оборудования, приведены и в настоящей главе.

2. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

Существуют следующие основные варианты периодического процесса изготовления консистентных смазок.

1. Варка смазок в открытом котле.

а) Приготовление мыла и завершение процесса изготовления смазки проводятся в одном котле.

б) Диспергирование готового мыла в масле и завершение процесса изготовления проводятся в одном котле.

в) Приготовление и диспергирование мыла осуществляются в котле, а последующее охлаждение — во вспомогательной емкости.

г) Диспергирование готового мыла проводится в варочном котле, последующее охлаждение — во вспомогательной емкости.

д) Приготовление мыла проводится в варочном котле, а весь последующий процесс производства — в другом.

е) Диспергирование готового мыла проводится в варочном котле, а весь последующий процесс производства — в другом.

ж) Суспензии омыляемого жира (обычно жирных или смоляных кислот) и щелочи в масле, необходимые для изготовления смазок, готовятся в отдельных емкостях. Затем обе смеси смешиваются в таре, где и происходит омыление жира.

2. Варка смазок в закрытом котле (автоклаве).

а) Омыление жира проводится под давлением в автоклаве, а весь последующий процесс производства — в открытой емкости.

б) Омыление жира осуществляется в автоклаве, диспергирование мыла — в открытом котле, а охлаждение смазки — во вспомогательной емкости.

3. ОСОБЕННОСТИ ВАРКИ СМАЗОК В ОТКРЫТОМ КОТЛЕ

Простейшим процессом производства, по-видимому, является тот, в котором весь цикл приготовления консистентной смазки, включая омыление жира, проводится в одном котле. При этом для производства смазок

требуется лишь один варочный котел. Кроме того, отсутствует необходимость во вспомогательном оборудовании (для транспортировки полупродуктов, для охлаждения или механической обработки готовой смазки).

Процесс изготовления смазок может быть разделен на несколько стадий. При получении кальциевых консистентных смазок различают следующие стадии технологического процесса.

1. Весовая или объемная дозировка омыляемых материалов и щелочи.

2. Смешение этих компонентов и нагрев полученной смеси с целью приготовления мыла.

3. Диспергирование образующегося мыла в части загущаемого масла (часть масла может быть введена уже на второй стадии. В этом случае третья стадия заключается в добавлении масла при непрерывном перемешивании и нагреве).

4. Гидратация мыльно-масляной смеси.

5. Введение остатка минерального масла, которое можно добавлять для охлаждения и для получения смазки нужной консистенции. На этой стадии могут быть введены присадки или модификаторы.

6. Охлаждение, если оно еще не завершено на пятой стадии.

7. Упаковка смазки или отправка ее на хранение в специальные емкости. Эта стадия включает фильтрацию готовой смазки.

Очевидно, что все перечисленные выше ступени производственного цикла могут осуществляться в одной емкости. Подобный простой процесс пригоден для производства не всех типов консистентных смазок, но таким образом можно получать большинство кальциевых и натриевых консистентных смазок. Несомненно, что многие консистентные смазки других типов готовятся по аналогичной схеме.

Рассматриваемый процесс еще более упрощается при использовании готового мыла — в этом случае вторая стадия производства исключается. Проведение охлаждения в отдельной емкости позволяет высвободить основное варочное оборудование и интенсифицировать, таким образом, его эксплуатацию. Наряду с этим следует иметь в виду, что структура некоторых типов консистентных смазок улучшается при проведении кристаллизации мыла в покое.

Процесс производства консистентных смазок наиболее часто осуществляют в нескольких емкостях и это, по-видимому, более экономично. Из имеющихся на заводах емкостей различной конструкции нетрудно выбрать емкость, удобную для проведения омыления жира, и другую емкость, пригодную для диспергирования и гидратации готового мыла. Емкость для омыления жира может иметь гораздо меньшую вместимость, чем котел для завершения процесса изготовления смазки. Процессы варки с двумя ступенями производства более гибки и дают возможность получить больший выход продукции по сравнению с одноступенчатым процессом.

При применении готовых мыл исключается одна из наиболее продолжительных стадий производства консистентных смазок в открытом котле — омыление жира. В этом случае процесс обычно ведут в одном котле, используя вспомогательное оборудование.

Процесс изготовления смазок с образованием мыла в таре имеет ограниченное распространение. Таким способом получают колесную смазку; более подробно об этом сказано при описании непрерывных процессов. Одним из недостатков подобного процесса является то, что в готовой смазке остается вся влага, введенная с компонентами смазки или образующаяся в результате реакции между кислотами и щелочью.

Производство большинства типов консистентных смазок включает две дополнительные стадии. Первая из них заключается в «размалывании» готовой смазки, а вторая — в удалении из нее воздушных пузырьков.

Ввиду того, что методы производства в открытых котлах несколько различаются для консистентных смазок разных типов, они более детально

рассмотрены в главах, посвященных соответствующим консистентным смазкам.

Специальное внимание уделено вопросам омыления жиров, имеющим особое значение для производства консистентных смазок.

4. ПРОТИВОПОЖАРНЫЕ МЕРОПРИЯТИЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ КОНСИСТЕНТНЫХ СМАЗОК

При омылении жиров и диспергировании мыла обычно требуется подогрев сырья до высокой температуры. Все материалы, применяемые в производстве консистентных смазок, легко воспламеняются. Известно, что на заводах консистентных смазок возникали пожары, однако обобщенная информация по этому вопросу до сего времени отсутствует.

Нет необходимости останавливаться на обычных мерах борьбы с пожарами на новых заводах, оборудованных цельностальными или бетонными сооружениями: установке огнетушителей, разделении зданий цехов брандмауерами и дверьми и соблюдении чистоты. Здесь требуется рассмотреть лишь специфические причины пожаров.

Применение открытого огня, очевидно, увеличивает пожарную опасность. Иногда (при температурах варки выше 160°) взамен котлов, подогреваемых циркулирующим горячим маслом или другим теплоносителем (Доутерм), используют котлы с огневым обогревом. Такое оборудование должно быть отделено от остального брандмауерами. Необходимо также предусмотреть установку барьеров для отвода масла в сторону от открытых горелок в случае перебросов из котла. Особенную опасность при использовании котлов с огневым подогревом представляют легко испаряющиеся масла. Для борьбы с пожарами в этом случае предлагается подавать на поверхность масла инертные газы (двуокись углерода или азот).

Следует иметь в виду, что мыльная пыль, как, например, порошкообразный стеарат алюминия, образует с воздухом взрывчатую смесь.

Нельзя упускать из виду опасность пожаров в лабораториях. Имеются сведения о том, что происшедший недавно пожар, в результате которого был разрушен завод консистентных смазок, начался в лаборатории, расположенной в центре завода.

5. ОМЫЛЕНИЕ ЖИРОВ

Однородность готовой смазки и экономичность ее производства в большой степени зависят от полноты омыления жиров. Ниже рассмотрены факторы, влияющие на процесс омыления.

Омыление жиров по существу представляет собой гидролиз под действием щелочей сложных эфиров, являющихся в этом случае смесью триглицеридов высших жирных кислот. Ранее считали, что для протекания такой реакции необходимо присутствие воды. Очень вероятно, что вода лишь обеспечивает более тесный контакт реагирующих компонентов, так как мыла могут образовываться и в безводных условиях при реакции жиров или жирных кислот с высокодисперсными суспензиями щелочей в минеральных маслах [22]. Поскольку гидролиз жиров происходит и под действием воды, можно предположить, что в процессе омыления вначале имеет место гидролиз, а затем соединение образующихся жирных кислот с основаниями.

Такая реакция может протекать в несколько стадий, так что первый образующийся продукт будет представлять собой диглицерид, затем образуется моноглицерид, и, наконец, при взаимодействии моноглицерида со щелочью омыление завершается образованием глицерина и мыла.

Реакция соединения жирной кислоты и щелочи по существу является реакцией нейтрализации, в производстве консистентных смазок она называется также омылением. В настоящей книге мы часто будем придерживаться этого термина. Побочным продуктом реакции омыления является вода.

Ввиду того, что почти все непищевые жиры и растительные масла содержат некоторое количество свободных жирных кислот, гидролизу жиров, несомненно, предшествует нейтрализация кислот, в результате чего основная реакция протекает в присутствии воды и мыла. Это, безусловно, способствует эмульгированию реакционной смеси и, таким образом, более тесному контакту реагирующих компонентов.

Некоторые металлы способны вступать в реакцию непосредственно с жирными кислотами, при этом образуются мыла и выделяется водород. Поскольку образующееся мыло отлагается на поверхности металлических частиц, реакция может приостановиться. Этот метод получения мыл до настоящего времени не нашел значительного распространения в производстве консистентных смазок.

На скорость реакции омыления оказывают влияние следующие факторы:

а) температура,

б) концентрация реагирующих компонентов,

в) условия контактирования реагирующих компонентов,

г) концентрация щелочи,

д) состав жиров или жирных кислот,

е) наличие катализаторов.

Скорость омыления, так же как и скорость почти всех химических реакций, при повышении температуры возрастает. Очень вероятно, что скорость таких реакций не удваивается на каждые 10° повышения температуры, как это наблюдается в ряде химических реакций, однако повышение температуры существенно ускоряет омыление. Выделяющееся в результате реакции тепло способствует ее ускорению. В тех случаях, когда вода вводится вместе с реагирующими компонентами или образуется в процессе реакции, подводимое тепло расходуется и на испарение воды. До тех пор, пока в системе остается влага, температура реакционной смеси не может существенно превышать температуру кипения воды. Поэтому в присутствии воды для достижения высокой температуры омыление необходимо проводить под давлением.

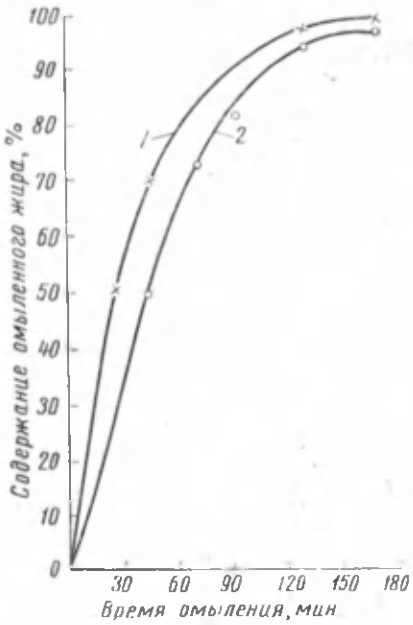


Рис. 34. Зависимость скорости омыления жира от концентрации щелочи.

1 — каустическая сода, 40° Bé; *2* — каустическая сода, 30° Bé.

Скорость любой химической реакции пропорциональна молярной концентрации реагирующих веществ. Поскольку концентрации жира и щелочи по мере протекания омыления снижаются, скорость реакции также уменьшается. Для поддержания максимально возможной концентрации реагирующих компонентов обычно пользуются возможно меньшим количеством инертного разбавителя (минерального масла). Избыток щелочи также должен быть минимальным. Концентрация реагирующих компонентов, являющаяся, по-видимому, наиболее непостоянным фактором из перечисленных выше, оказывает наибольшее влияние на полноту реакции.

Клемгард [35, стр. 80—87] рассматривает вопрос о полноте омыления жира на основании закона действующих масс. Еще лучшее представление дают кривые, приведенные на рис. 34. Здесь показана зависимость скорости омыления от концентрации щелочи. Как видно из рисунка, при снижении концентрации щелочи скорость реакции уменьшается. Для ускорения реакции омыления очень важен тесный контакт реагирующих компонентов. Это, по-видимому, достигается легче в тех случаях, когда реагирующие материалы находятся в одном агрегатном состоянии — в данном случае

в жидком. Жир или жирные кислоты могут быть расплавлены, а большинство применяемых щелочей — растворено в воде. Жир и щелочь, находящиеся в жидком состоянии, могут быть быстро и хорошо перемешаны или эмульгированы. Эмульгирование облегчается при образовании некоторого количества мыла непосредственно после приготовления смеси. Это происходит в тех случаях, когда омыляемый жир содержит свободные жирные кислоты. Так, при омылении жира гидроокисью кальция в присутствии не менее 7% жирных кислот время, требующееся для омыления, сокращается примерно на 50% по сравнению со временем омыления нейтрального жира.

Другим вспомогательным агентом, облегчающим эмульгирование, могут служить моноглицериды, образующиеся на первой ступени омыления. Если в качестве омыляющего агента применяется смесь небольшого количества едкого натра с гидроокисью кальция, может образоваться натриевое мыло, которое действует как эмульгатор. Необходимым условием для удержания щелочи в растворе, что способствует образованию эмульсии, является присутствие воды. Если температура омыления превышает точку кипения воды, то его необходимо проводить под давлением. По мнению Смита [52], реакция омыления жира водной гидроокисью натрия заключается в том, что биполярные мицеллы образовавшегося в начале процесса мыла, имеющие ионный характер, действуют в качестве растворителя как щелочей, так и жировых материалов.

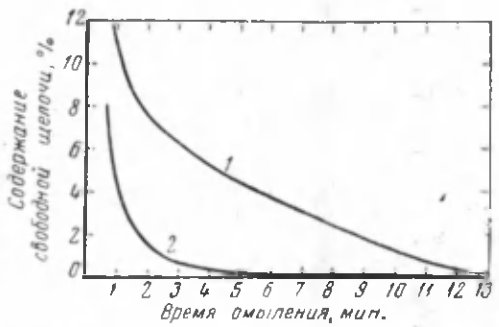


Рис. 35. Зависимость скорости омыления жира от типа щелочи.

1 — порошкообразная каустическая сода; *2* — кристаллическая каустическая сода.

Экспериментальные результаты, полученные при безводном омылении жирных кислот и некоторых жиров [22], также указывают на большое значение тесного контакта реагирующих компонентов. Для измельчения частиц едкого натра суспензию щелочи в минеральном масле пропускали через коллоидную мельницу. При этом частички щелочи приобретали стержнеобразную форму, большинство частиц имело длину меньше 5μ. Такая дисперсная система обладает высокой реакционной способностью по отношению к жировым материалам. Джекобс [31] на основании данных, представленных на рис. 35, пришел к выводу, что омыление жира при использовании безводной кристаллической каустической соды происходило быстрее, чем при применении порошкообразной каустической соды. На основании приведенных материалов можно сделать вывод, что роль воды при омылении жира гидроокисью натрия сводится к обеспечению тесного контакта реагирующих компонентов.

Состав жиров и жирных кислот, безусловно, оказывает влияние на скорость и полноту омыления. Так, Галлей и Пуддингтон [22] установили, что в безводных условиях гидроокись кальция и гидроокись натрия легко омыляют бараний жир. В тех же условиях лярд, стеарин, хлопковое масло и синтетический тристеарат глицерина омыляются только частично. Большинство исследователей консистентных смазок считают, что жиры с низким титром реагируют со щелочами легче, чем высокотитровые жиры.

Некоторый интерес представляет избирательная нейтрализация жирных кислот, предсказанная Никольсеном и Формо [48]. При нейтрализации жирных кислот, содержащих большое количество ненасыщенных кислот, смесью едкого натра и гидроокиси бария ненасыщенные кислоты в основном вступают в реакцию с более сильным основанием. Было установлено,

что при нейтрализации жирных кислот соевого масла с иодным числом 110 смесью гидроокиси натрия и бария (40 : 60) образуется 35% водорастворимых мыл. После отделения нерастворимых мыл и расщепления натриевого мыла были получены жирные кислоты с иодным числом 165. Аналогичным образом нейтрализацией жирных кислот рыбьего жира смесью гидроокиси натрия и бария (60 : 40) получают фракцию водорастворимых мыл, из которой может быть извлечено 50% первоначальных жирных кислот. Эта фракция кислот имеет иодное число 283, в то время как исходная смесь кислот имеет иодное число около 170.

В некоторых случаях омыление может быть ускорено при введении катализаторов, однако катализаторы не нашли широкого распространения. Омыление жира гидроокисью кальция ускоряется, если добавить некоторое количество каустической соды. Клемгард [35] утверждает, что гидроокись натрия в этом случае играет роль катализатора. Это основание может действовать двояким образом. Прежде всего получающееся натриевое мыло в присутствии воды способствует образованию эмульсии, обеспечивая тем самым более тесный контакт реагирующих компонентов. Во-вторых, поскольку гидрооскись натрия является более сильным основанием, она может реагировать с жиром. Получающееся мыло в свою очередь взаимодействует с гидроокисью кальция, образуя нерастворимое кальциевое мыло и в то же время вызывая осаждение свободной гидроокиси натрия. Свободная гидроокись натрия будет вновь вступать в реакцию с жиром.

6. ПЕРИОДИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРОИЗВОДСТВА СМАЗОК

Производство алюминиевых смазок

Имеются сведения о возможности взаимодействия как гелеобразной гидроокиси алюминия, так и алюминиевого порошка с жирными кислотами [13]. Однако такие методы не получили распространения в производстве алюминиевых консистентных смазок и поэтому здесь не рассматриваются.

Первой стадией производства алюминиевых консистентных смазок является взвешивание или дозировка сырьевых компонентов (масла и мыла). Ввиду того, что готовое мыло поставляется в стандартной упаковке, обычно по 25 *кг* в картонной таре или мешках, дозировка его очень проста. Масло, так же как и для всех других консистентных смазок, дозируют по весу или по объему. В каждом случае в смесительный котел вводят 20—25% всего требующегося масла, затем добавляют алюминиевое мыло. На некоторых заводах мыло до загрузки в котел просеивают, однако в большинстве случаев в этом нет необходимости. При введении мыла температура масла должна быть ниже 65°. В противном случае произойдет сплавление комков мыла, что затруднит его дальнейшее диспергирование.

На этой стадии желательно обеспечить интенсивное перемешивание мыльно-масляной смеси для получения «гладкой мази», не содержащей комков мыла. Иногда предпочитают проводить смешение мыла с маслом при температуре несколько ниже точки структурообразования (которая, по-видимому, соответствует 65°) в течение от 1 до 2 час. При этом некоторая часть влаги, присутствующей в смеси, может быть удалена до диспергирования мыла в масле.

Имеются сообщения [46] о том, что пропусканием на этой стадии смеси стеарата алюминия и масла через перетирочную машину при температуре около 65° температура диспергирования мыла может быть легко снижена до 115—120°. В большинстве случаев температура диспергирования мыла превышает 115—120°.

Преимуществом такого способа является экономия времени и топлива. После тщательного перемешивания мыло диспергируется в масле в результате нагрева смеси. Мыло может диспергироваться и без введения допол-

нительного количества масла в котел. Но добавка масла до начала структурообразования приводит к снижению вязкости массы в котле и облегчению ее перемешивания. Температура, требующаяся для полного диспергирования мыла, лежит в пределах 120—150°, она зависит от типа масла и характера применяемого алюминиевого мыла. При сливе горячей массы из емкости может потребоваться дополнительный нагрев мыльно-масляной смеси до температуры, при которой она станет достаточно жидкой и будет легко перекачиваться. Несомненно, что любые модификаторы или присадки должны вводиться в смазку перед охлаждением.

Процесс охлаждения является очень важной стадией производства алюминиевых консистентных смазок. Известны различные методы охлаждения. В некоторых случаях горячая смазка заливается в специальные контейнеры для охлаждения. В других случаях она охлаждается в варочном котле, оборудованном водяной рубашкой.

Ввиду того, что алюминиевые консистентные смазки должны охлаждаться без перемешивания, в некоторых случаях после охлаждения до критической температуры их перекачивают в емкость, имеющую форму башни, в которой смазки выдерживают до завершения процесса кристаллизации мыла [45].

По другому методу охлаждение осуществляют в мелких противнях или тарелках. Слив консистентных смазок на противни производят при помощи труб или открытых лотков. В некоторых случаях для охлаждения горячие смазки выливают на металлические ленты [11].

Поскольку имеются сведения о том, что алюминиевые смазки должны охлаждаться до температуры структурообразования возможно быстрее, в качестве охлаждающего агента рекомендуется использовать твердую двуокись углерода (сухой лед) [24]. Введение 0,5—3% сухого льда, считая на смазку, заменяет охлаждение водой. Размер частичек твердой двуокиси углерода должен быть меньше 6 *мм*.

После охлаждения алюминиевые консистентные смазки могут быть направлены на расфасовку, однако в большинстве случаев требуется дополнительная механическая обработка и фильтрация смазки. Это особенно необходимо для продуктов, охлаждаемых в противнях, так как в этом случае отмечается некоторая неоднородность смазок по консистенции.

На рис. 36 представлена технологическая схема процесса производства алюминиевой смазки с применением гомогенизатора. Первая ступень этого процесса состоит в подготовке мыльно-масляной пульпы в открытом котле (с использованием половины всего требующегося минерального масла). Пульпу нагревают примерно до 65° и пропускают через горячий гомогенизатор [18]. Главная часть гомогенизатора представляет вращающийся диск, расположенный в вакуумной камере. Ввод сырья осуществляется в центре, а выпуск — на периферии диска. По мере движения пульпы в гомогенизаторе из нее удаляются воздух и влага и одновременно образуется однородная суспензия порошкообразного мыла в масле.

Следующая ступень заключается в перекачке суспензии в варочный котел, где ее нагревают до 105—115°. После подогрева продукт охлаждают в противнях и выдерживают в них до образования твердого геля.

Охлажденную смесь с равным количеством масла вводят в смеситель, где при перемешивании добиваются раздробления охлажденной мыльной основы на мелкие куски. Конечная стадия процесса изготовления состоит в пропускании смеси кусочков мыльного геля и масла через холодный гомогенизатор. В гомогенизаторе смазка приобретает однородность, в ней не остается комков геля, зернистых частичек или свободного масла [18]. Ввиду того, что влага удаляется перед нагревом мыла и масла до температуры структурообразования, а также благодаря хорошему диспергированию мыла в масле расход мыла для получения смазки данной консистенции при использовании этого метода уменьшается. Имеются сведения о том,

что одновременно достигается экономия топлива в связи с тем, что максимальная температура варки не превышает 115°.

Описанный процесс применялся также для производства литиевых консистентных смазок. В этом случае диспергирование мыла проводят при более высоких температурах. Кроме того, вместо использования готового мыла можно приготовлять его в открытом котле.

Подобный же процесс с использованием «холодной» варки был недавно описан Бейлем и Витнеем [2], как пригодный для изготовления механически стабильных консистентных смазок на готовых мылах алюминия, бария, кальция, лития и натрия.

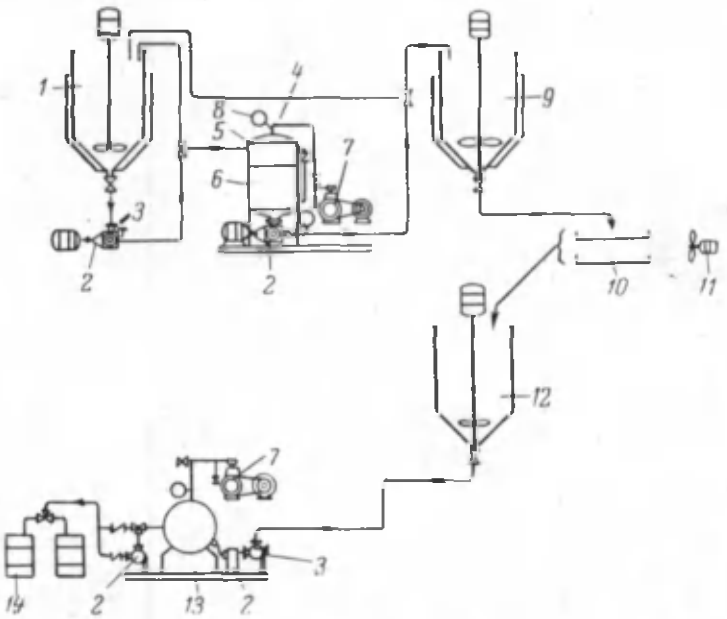


Рис. 36. Технологическая схема производства консистентных смазок, предусматривающая применение гомогенизаторов «Корнелл».

1 — котел для приготовления мыльно-масляной пульпы; *2* — насосы; *3* — вакуумный регулятор; *4* — горячий гомогенизатор; *5* — рабочая камера; *6* — нижняя камера; *7* — вакуумный насос; *8* — вакуумметр; *9* — варочный котел; *10* — противни; *11* — вентилятор; *12* — смеситель; *13* — холодный гомогенизатор; *14* — упаковка смазки.

Первая стадия этого процесса заключается в нагреве мыльно-масляной смеси при перемешивании до разжижения и получения однородной смеси мыла и масла. Эта температура для большинства мыл равняется 185° или выше. Смешивают мыло и масло в открытом котле или автоклаве.

Следующая ступень — охлаждение — осуществляется после перекачки горячей мыльно-масляной суспензии в холодильную мешалку, куда непрерывно подается холодное масло. Здесь мыло, содержащее некоторое количество масла, выпадает в виде комков геля. Время охлаждения обычно составляет 10—300 сек. Охлажденную смесь перегружают в сепаратор, представляющий собой центрифугу или сито, в котором комки геля отделяются для дальнейшей переработки, а масло возвращается в холодильник. Конечная стадия производства заключается в интенсивном смешении гелеобразных комков мыла с необходимым количеством масла в перетирочной машине. В результате получается однородная, пластичная, механически стабильная смазка.

Используется также метод производства смазок с введением в варочный котел разбавителя с низкой температурой кипения. В этом случае смазку готовят в автоклаве. Из автоклава смазка попадает в расширительную камеру. Здесь вследствие снижения давления происходит мгновенное ис-

парение растворителя и понижение температуры до уровня, обеспечивающего образование структуры смазки. После этого консистентную смазку пропускают через перетирочную машину для улучшения ее однородности.

Данные о механической стабильности консистентных смазок, полученных по этому методу, приведены в табл. 42. Из табл. 42 видно, что алюминиевые смазки, подвергшиеся быстрому охлаждению, обладают большей механической стабильностью, чем подобные же смазки, полученные при медленном охлаждении.

Таблица 42

Механическая стабильность консистентных смазок [2]

Мыльный загуститель	Содержание мыла, %	Масло	Охлаждение	Пенетрация	
				после 10 000-кратного перемешивания	после 100 000-кратного перемешивания
Тристеарат алюминия	20	A	Медленное	151	202
То же . .	20	A	Быстрое	89	159
Лаурат лития . . .	20	B	»	138	106
То же . . .	20	C	»	162	100

Производство бариевых смазок

Рассматриваемые ниже методы производства бариевых смазок охватывают лишь периодические процессы их изготовления. При использовании нормального бариевого мыла процесс варки смазки слагается из следующих операций: диспергирования мыла в масле, охлаждения (обычно при перемешивании) и перетирания готовой смазки.

Приготовление мыла при производстве бариевых смазок осуществляется по обычной схеме. При получении комплексных бариевых мыл появляется необходимость в нейтрализации дополнительного количества $Ba(OH)_2$. Этой последней операции можно избежать, если ввести низкомолекулярную кислоту в первоначальную загрузку котла.

Некоторые процессы, дающие возможность получать консистентные смазки с наиболее желательной структурой на комплексных бариевых мылах, рассмотренные впервые Оттом и сотрудниками [51], а затем Мак Леннаном [41, 42], описаны в гл. 16, посвященной консистентным смазкам на комплексных мылах. Эти процессы отличаются от процессов производства обычных мыльных смазок тем, что предусматривают дополнительные операции окисления, гидратации и последующего обезвоживания мыл.

Необходимо также указать на важность процессов подготовки гидроокиси бария для производства мыла. Галлей и сотрудники [22] получали суспензии октагидрата или безводной гидроокиси бария в масле с помощью коллоидной мельницы. Морвей и сотрудники [47] упоминают об эффективности применения полностью кальцинированной окиси бария или свежегидратированной окиси бария. В любом случае при производстве бариевых смазок требуется введение дополнительной стадии подготовки щелочи.

Производство кальциевых смазок на естественных жирах

В связи с тем, что способ получения кальциевых консистентных смазок на естественных жирах несколько отличается от производства смазок на жирных кислотах, эти процессы будут рассмотрены отдельно.

При применении жира последний загружают в смеситель, где разбавляют небольшим количеством масла (от 20 до 30%, считая на жир).

Смесь нагревают до расплавления, после чего к ней при перемешивании добавляют гашеную известь. На разных заводах используют гашеную известь, подготовленную различно. В одних случаях используют известь-пушонку, в других предварительно приготовляют суспензию извести в масле с добавкой некоторого количества воды. Такая суспензия может быть приготовлена в небольшом смесителе или с помощью коллоидной мельницы. Гашеную известь можно смешивать с маслом и водой непосредственно в варочном котле перед добавлением жира.

Подогрев и перемешивание омыляемых компонентов начинают непосредственно после загрузки открытого котла и продолжают до завершения процесса омыления. При наличии в котле избытка воды необходимо принимать меры для предотвращения сильного вспенивания и выбросов из котла. До окончания образования мыла не следует добавлять масло, так как это увеличивает время омыления.

После завершения омыления в котел для снижения концентрации мыла примерно до 30% сразу же добавляют масло. В некоторых случаях мыльную основу выдерживают в варочном котле в течение ночи, на следующее утро подогревают, а затем разбавляют маслом и гидратируют. Описаны процессы [1], предусматривающие слив мыльной основы для охлаждения на противни, после чего охлажденную основу размалывают и направляют на перетирку. Готовую мыльную основу по мере надобности используют для приготовления консистентных смазок.

Гидратация кальциевого мыла может осуществляться в том же котле, в котором проводилось омыление жира, или в отдельной емкости. И в том и другом случаях могут использоваться несколько технологических вариантов процесса гидратации кальциевого мыла.

В одной из работ [35] рассматривается «влажный метод» получения кальциевых консистентных смазок, по которому присутствующая в сырьевых компонентах вода в процессе изготовления смазки полностью не удаляется и гидратации мыла, очевидно, не требуется. Процесс омыления при «влажном методе» производства смазок проводится при низкой температуре, что снижает полноту омыления по сравнению с другими способами производства.

Наиболее распространенные методы гидратации кальциевого мыла предусматривают добавление к мыльной основе при перемешивании определенного количества воды. Концентрация мыла на этой стадии может колебаться от 25 до 40%, а температура — от 80 до 110°. Нагрев до более высокой температуры может вызвать интенсивное пенообразование, часть влаги при этом будет потеряна. Для эффективной гидратации требуется тщательное перемешивание реакционной смеси. После завершения гидратации мыла в котел добавляют остаток масла. Скорость введения масла ограничивается лишь конструкцией маслоподводящих коммуникаций котла. Процесс введения воды в смесь кальциевого мыла и масла описан Гринлеем [23] следующим образом. Немедленно после завершения омыления, когда температура мыльной основы достигнет 110—120°, в варочный котел начинают подавать масло и воду. Содержимое котла перемешивают; кроме того, горячую смесь выпускают через сливной патрубок, расположенный в нижней части котла, и вновь при помощи насоса подают в котел через верхний люк. Циркуляцию продолжают до завершения в основном процесса образования структуры консистентной смазки, после чего подачу воды прекращают и добавляют в смазку остаток масла.

В другом случае [15] процесс гидратации проводят в автоклаве. При температуре, превышающей температуру кипения воды, в автоклав загружают смесь обезвоженного нейтрального кальциевого мыла и смазочного масла. При перемешивании к этой смеси добавляют некоторое количество воды. По мере испарения вода конденсируется в конденсаторе, откуда возвращается насосом в нижнюю часть котла. После ввода нужного количества воды и снижения температуры до 100° подогрев смеси прекращают.

По окончании гидратации мыла может потребоваться дальнейшее охлаждение смеси. Чаще всего масло, вводимое для получения смазки желательной консистенции, обеспечивает и необходимое снижение температуры. В этом случае последней стадией производства кальциевых смазок являются их фильтрация и расфасовка.

Производство кальциевых смазок на жирных кислотах

Ввиду того, что жирные кислоты реагируют с гидроокисью кальция легче, чем жиры, процесс нейтрализации кислот отличается от процесса омыления жиров. Эти отличия распространяются и на процессы гидратации мыла.

На некоторых заводах консистентных смазок считают целесообразным смешивать необходимое по расчету количество гидроокиси кальция с небольшим количеством воды и масла так, чтобы общий вес такой смеси приблизительно равнялся весу нейтрализуемых жирных кислот. Эту смесь закачивают в котел с паровой рубашкой, туда же добавляют жирные кислоты. После нагрева содержимого котла до 115—125° можно начинать процесс гидратации мыла. Гидратация в основном проводится так же, как и при получении консистентных смазок на естественных жирах.

На других заводах жирные кислоты расплавляют в небольшом количестве масла. К расплаву медленно прибавляют известковое молоко. Перемешивание и подогрев полученной смеси продолжают до образования однородной пасты, после чего из нее удаляют избыток воды.

Можно также приготовить отдельно суспензии жирных кислот и гашеной извести в масле. Затем эти суспензии сливают вместе и нагревают до температуры, не превышающей точку кипения воды. Гидратация происходит за счет воды, образующейся при реакции нейтрализации.

Известны методы производства кальциевых консистентных смазок на жирных кислотах, заключающиеся в последовательном добавлении к масляному раствору жирных кислот двух порций суспензии гидроокиси кальция в масле. При этом первая порция суспензии составляет от 10 до 40% всего ее количества. Остаток известковой суспензии добавляют после того, как прореагирует первая порция.

Иногда при производстве консистентных смазок жирные кислоты смешивают с гашеной известью и всем требующимся для изготовления смазок маслом. Смесь подогревают до 85—95°. Жирные кислоты при этом расплавляются и постепенно реагируют с гидроокисью кальция при сильном перемешивании смеси. Реакция протекает быстро, чему способствует избыток щелочи.

Следует отметить, что в процессе производства кальциевых смазок при нейтрализации жирных кислот образуется более концентрированная мыльная основа, содержащая меньшее количество масла, чем при омылении жиров. Использование высококонцентрированной мыльной основы или ее диспергирование при слишком высокой температуре приводит к образованию комков мыла, что затрудняет диспергирование мыла в масле.

После завершения приготовления и гидратации мыла кальциевую смазку на жирных кислотах разбавляют маслом до необходимой консистенции и сливают через фильтры в специальные контейнеры. На некоторых заводах, кроме того, проводят деаэрацию смазки, которая в большинстве случаев заключается в пропускании ее через вакуумные аппараты. Кальциевые смазки на жирных кислотах более прозрачны, чем смазки, полученные на жирах. На некоторых заводах обращают особое внимание на внешний вид кальциевых смазок. В этом случае удаление из смазок воздуха особенно необходимо.

Производство литиевых смазок

Мейер [44] различает следующие основные стадии производства литиевых консистентных смазок: 1) реакция гидроокиси лития с кислотами или кислотообразующими материалами; 2) растворение или диспергирование

образующегося мыла в смазочном масле; 3) охлаждение и структурообразование; 4) механическая обработка готовой консистентной смазки с целью улучшения однородности.

Для производства литиевых смазок почти повсеместно применяют открытые котлы, оборудованные мешалками, в большинстве случаев рассчитанные на нагрев до 205°. Жирные кислоты перед загрузкой в котел диспергируют в масле (10—50% от общего количества масла, требуемого для изготовления смазки). Товарную гидроокись лития, имеющую вид мелких кристалликов, вводят в варочный котел непосредственно или в виде водной суспензии. Мейер утверждает, что «в случае отсутствия оборудования для интенсивного перемешивания целесообразно добавлять в котел воду в количестве, равном по весу количеству гидроокиси лития. В присутствии воды скорость реакции и ее полнота увеличиваются». Галлей и Пуддингтон [22] сообщают, что они получали суспензию гидроокиси лития в минеральном масле при помощи коллоидной мельницы. Эту суспензию затем использовали для омыления жирных кислот.

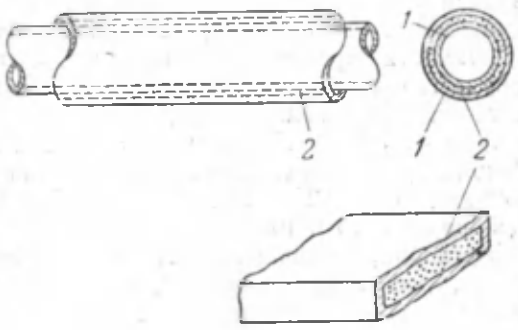


Рис. 37. Трубки холодильника для консистентных смазок.

1 — охлаждаемые поверхности; *2* — смазка.

Все рассмотренные операции могут осуществляться в одной или нескольких емкостях. Например, на одном заводе мыло получают в автоклаве, оттуда перегружают в больший котел, в котором и проводят все остальные процессы.

На большинстве заводов для диспергирования литиевого мыла его нагревают с маслом до получения прозрачного жидкого расплава. В тех случаях, когда сильный нагрев смеси затруднен, его ведут только до начала процесса структурообразования. Температура, требующаяся для диспергирования мыла, зависит от типа применяемого масла и состава жировых материалов, используемых для получения мыльной основы.

Жидкий расплав мыла в масле может быть охлажден в противнях или тарелках, как и при изготовлении алюминиевых консистентных смазок. Можно сливать горячий расплав на металлическую ленту [11], обдуваемую воздухом. Для охлаждения литиевых смазок рекомендуют применять холодильник, состоящий из ряда узких трубок диаметром 65—90 *мм* (рис. 37). Трубки омываются потоком воздуха, воды или специальной охлаждающей жидкости. Для охлаждения литиевых консистентных смазок в этом аппарате, по имеющимся сведениям, требуется от 15 мин. до 3 час. [57].

Литиевые консистентные смазки охлаждают также в котле. В этом случае смесь мыла с половиной всего используемого масла нагревают до образования жидкого, прозрачного, однородного раствора. Не прекращая перемешивания, смесь охлаждают до температуры начала структурообразования (170—190° в зависимости от состава смазки). В этот момент к ней медленно при тщательном перемешивании добавляют необходимое количество масла. Смазка дополнительно охлаждается этим маслом и направляется на расфасовку.

Один из подобных способов изготовления литиевых смазок Фишер и Мейер [19] назвали методом концентратов. Смесь мыла с частью масла нагревают до температуры плавления мыла — примерно 210°. После окончания расплавления мыла нагрев прекращают, а перемешивание продолжают до начала структурообразования, что соответствует примерно 180°. В этот момент проверяют кислотность смазки. В случае наличия свободных кислот для доведения смазки до нейтральной или щелочной реакции доба-

вляют нужное количество гидрсокиси лития. Остаток масла вводят небольшими порциями. Каждую порцию масла тщательно смешивают с мыльной основой смазки. В этот же период в случае необходимости добавляют антиокислительные присадки. После добавления всего расчетного количества масла, когда температура в котле снижается примерно до 95°, готовая смазка становится гладкой и однородной. Некоторые консистентные смазки, полученные этим способом, имеют слабозернистую текстуру, однако это объясняется либо высокой скоростью добавления масла, либо неправильным выбором масла.

Имеются данные, свидетельствующие о целесообразности циркуляционного прокачивания смазки через фильтры во время добавки масла. Это способствует хорошему перемешиванию, улучшению текстуры, повышению механической стабильности готовой смазки. Операции, связанные с уменьшением зернистости или с механической обработкой литиевых смазок, часто могут быть совмещены с их охлаждением.

Беллом [9] был рекомендован низкотемпературный способ приготовления литиевых консистентных смазок. Высокодисперсную суспензию окиси лития или обезвоженной гидроокиси лития в смазочном масле при температуре от 35 до 45° смешивают с масляным раствором жирных кислот. Рекомендуемая технология изготовления смазки следующая. Суспензию, состоящую из 1,25 частей (по весу) безводной гидроокиси лития, проходящей через сито в 100 меш, и 5 частей минерального масла, перемешивают с раствором, состоящим из 14 частей стеариновой кислоты и 79,75 частей масла, при температуре 45°. Смесь начинает загустевать через 30 сек. после начала перемешивания. Воду, образующуюся при нейтрализации жирных кислот, удаляют из смазки при ее подогреве до температуры от 105 до 110° в тонком слое на барабанной сушилке.

Большинство литиевых консистентных смазок перед расфасовкой подвергается механической обработке. В главе, посвященной описанию технологического оборудования, рассмотрены различные перетирочные машины, используемые для этой цели. Процесс механической обработки заключается в пропускании ее через перетирочную машину и иногда через деаэратор. Наиболее трудно добиться тщательной перетирки литиевых смазок, полученных охлаждением в противнях. Лепешки смазки, охлажденной на противнях, должны быть размолоты так, чтобы их можно было перекачивать насосом. Для этого их продавливают через червячные гомогенизаторы или сетчатые фильтры.

При механической обработке литиевых смазок добиваются такого эффекта, чтобы в процессе эксплуатации не происходило дальнейшего значительного изменения консистенции смазки. Имеются данные о том, что этого можно достигнуть многократным прокачиванием смазки насосом через сетчатый фильтр. Несомненно, что при перетирке смазки аналогичные результаты могут быть достигнуты значительно быстрее.

Производство натриевых смазок

Способы производства натриевых консистентных смазок на жирах или жирных кислотах почти одинаковы. В большинстве случаев жировые материалы нагревают с половинным количеством минерального масла. К нагретой смеси добавляют щелочь. Во время приготовления мыла, как правило, требуются непрерывное перемешивание и подогрев реакционной смеси.

Введение щелочи может осуществляться различно. В большинстве случаев добавляют сразу все требующееся количество водного раствора гидроокиси натрия. При применении чешуйчатой каустической соды ее вводят в варочный котел в виде водной суспензии.

Иногда для уменьшения вязкости смесь минерального масла нагревают до 205—260°. Затем к ней добавляют определенное количество раствора щелочи. При этом, чтобы обеспечить непрерывное выпаривание воды без

перэброса смеси, в котле поддерживают указанную выше температуру. Во время добавления щелочи содержимое котла непрерывно перемешивают [32].

Подобный процесс был осуществлен практически. Смесь жировых материалов и минерального масла при непрерывном перемешивании нагревали до 175—220°, после чего перемешивание прекращали. Затем к смеси до окончания омыления понемногу добавляли каустическую соду. В этом случае вода испаряется сразу же, как только она попадает в горячую смесь, и образующийся пар, очевидно, вызывает усиленное перемешивание содержимого котла. После добавления щелочи для лучшего смешения рекомендуется провернуть мешалку на несколько оборотов.

Бонер растворял твердую гидроокись натрия в глицерине или других высококипящих растворителях и вводил такие растворы в варочный котел. Имеются сведения [22] о способах омыления жиров и нейтрализации жирных кислот в безводной среде. В этом случае высокодисперсную суспензию гидроокиси натрия в минеральном масле добавляют к раствору жировых материалов в масле.

Для приготовления масляных суспензий щелочи в шаровую мельницу вводят масло и твердую безводную каустическую соду. Растирание производят до необходимой степени измельчения щелочи. Желательно, чтобы твердые частицы имели длину не более 5 μ и диаметр не более 1 μ. Измельчение можно также проводить в коллоидных мельницах как дополнительно к шаровым мельницам, так и самостоятельно. В последнем случае для достижения надлежащей степени диспергирования может потребоваться многократная обработка суспензии. Для стабилизации суспензии щелочи против осаждения перед растиранием к ней могут быть добавлены небольшие количества мыл или жирных кислот.

Другой способ [50] получения масляной суспензии безводной каустической соды заключается во введении в масло растворов каустической соды в керосине или другом углеводородном легколетучем растворителе. Описано применение таких суспензий щелочи в производстве консистентных смазок [58].

Операция приготовления мыла предусматривает не только образование мыла, но также и удаление из него воды. Незадолго до окончания получения мыла к нему можно добавить (если требуется) масло. Добавляют масло обычно при температуре, значительно более низкой, чем температура размягчения мыла. Следовательно, этот процесс по существу представляет диспергирование мыла в масле. Время омыления жира может равняться всего 1,5 часа, однако время, затрачиваемое на весь процесс приготовления мыла, составляет обычно от 4 до 5 час.

Большинство натриевых консистентных смазок, изготовленных в котлах с паровой рубашкой, имеет волокнистую структуру. Изменение длины волокон может быть достигнуто в некоторой степени путем подбора компонентов или способа производства смазок. Непрерывное перемешивание при низких температурах (ниже 95°) приводит к увеличению длины волокон (по сравнению со сливом смазки из котла при 120—150°).

Известен способ [14] получения коротковолокнистых смазок. Вначале готовят мыльную основу, содержащую примерно от 0,5 до 5% свободной гидроокиси натрия. Основу разбавляют маслом до концентрации мыла, равной примерно 15%, и охлаждают до 105—120°. При этой температуре в котел постепенно добавляют жирные кислоты в количестве, достаточном для нейтрализации избытка щелочи.

Для получения натриевых и других мыл может быть использован метод вакуумной или азеотропной перегонки. Отмер [50] описал способ Кокатнура [35] омыления жиров в растворителях, подобных керосину. Образующийся при омылении жира глицерин не смешивается с керосином. Пары керосина и глицерина при их удалении из мыла конденсируются отдельно. Отмер, очевидно, применял этот способ для получения консистент-

ных смазок, так как он пишет: «Имеется возможность введения углеводородов в мыла так, чтобы получить консистентные смазки, обладающие различными свойствами. Смазки, полученные этим способом, более однородны и обладают большей водоупорностью, чем смазки, полученные другими методами».

Иттнер [30] отгонял глицерин из мыла при достаточно высоких температурах. Он также упоминает о возможности загущения масел таким методом. Чистое безводное натриевое мыло, не содержащее глицерина и неомыляемых соединений, в расплавленном состоянии смешивают с минеральным маслом. Приготовление и охлаждение смеси осуществляют без доступа воздуха.

В связи с тем, что удаление воды из смесей, содержащих высоковязкие масла, затруднительно, в одном из процессов производства кулисных смазок для локомотивов омыление и обезвоживание мыла проводят без минерального масла. В том же процессе предусмотрено испарение части глицерина путем завершения варки смазки при высокой температуре.

В другом процессе производства кулисных смазок [53] нагрев смазки до окончания образования пены проводят при атмосферном давлении. После этого в котле в течение 4 час. поддерживают вакуум, а температуру повышают до 230°. При этом из смазки удаляются вода и увлеченный воздух, в результате чего улучшается текстура готовой консистентной смазки.

Бонди [12] предложил использовать в качестве омыляющего агента при производстве консистентных смазок металлический натрий. Для предотвращения образований мыльной скорлупы вокруг частиц натрия применяют эмульсии металла в масле и добавляют специальные органические присадки.

Иногда натриевые консистентные смазки получают диспергированием готовых мыл в смазочных маслах [1]. Диспергирование мыла может быть осуществлено при температурах до 150°, когда требуется получить волокнистые смазки, и при температурах 175—315° — для получения безводных смазок.

Полное обезвоживание консистентных смазок, содержащих натриевые мыла, с трудом удается осуществить в котлах с паровой рубашкой, но легко провести в котлах с огневым подогревом. Для получения прозрачных гладких натриевых смазок иногда готовят раствор мыла в масле. В последующем раствор охлаждают в специальном холодильнике для парафина [40], состоящем из серии шнеков, продавливающих смазку через трубки, охлаждаемые водой. Другие способы охлаждения натриевой смазки после нагрева ее до жидкого состояния заключаются в сливе на металлическую ленту [11] или охлаждении в трубчатом холодильнике, схема которого представлена на рис. 37.

Использовавшийся раньше метод производства железнодорожных кулисных смазок значительно отличается от современных методов изготовления натриевых смазок. По старому методу предусматривался длительный нагрев смазки, очевидно, для окисления некоторых углеводородов масла или для уменьшения молекулярного веса жирных кислот. Ввиду того, что при производстве смазок для локомотивов преимущественно использовались жиры, а не жирные кислоты, длительный подогрев служил также для удаления глицерина [32].

Смазки только что описанных типов, а также некоторые смазки на маловязких маслах охлаждаются в противнях или тарелках. Смазки, охлажденные таким, а также и более совершенными способами, могут подвергаться механической обработке. Для перетирания смазок в течение многих лет применяли гомогенизаторы с мельничными жерновами.

Кауфман [34] описывает процесс производства натриевой консистентной смазки. Этот процесс предусматривает, в частности, подогрев смазки настолько, чтобы она стала достаточно жидкой и могла прокачиваться через коллоидную мельницу, состоящую из дисков, вращающихся в про-

тивоположных направлениях со скоростями от 2000 до 5000 *об/мин* (см. рис. 44).

В большинстве случаев натриевые консистентные смазки подаются в мельницу для перетирания насосами. Предварительно, независимо от способа охлаждения, смазочный материал направляется в смесительный бункер или котел. Здесь он нагревается для размягчения и облегчения перекачивания насосом. Перетирать холодные лепешки смазки можно также с помощью червячных шнековых гомогенизаторов, которые подают смазку в насос, после чего она пропускается через фильтр.

Лепешки твердой консистентной смазки можно продавливать через сетки, насадки или подавать их к насосу с помощью пресса. Этот метод применяется в тех случаях, когда требуется получение брикетов смазки, имеющих различную форму (свечи и др.), например, брикетных смазок для кулисного механизма локомотивов.

Производство смазок, загущенных различными мылами

Свинцовые мыла могут быть приготовлены в открытых котлах, оборудованных подогревающими устройствами и мешалками. Процесс приготовления мыл одноступенчатый. Он состоит в перемешивании жиров или жирных кислот с минеральным маслом и свинцовым глетом. Иногда может потребоваться дальнейшая обработка мыла: фильтрация, осаждение или центрифугирование до полного удаления остатков свободного глета.

Свинцовое мыло может быть получено при низкой температуре [1] [22] путем суспендирования свинцового глета в минеральном масле и последующего смешения этой суспензии с раствором жирных кислот в масле.

Процесс приготовления магниевых консистентных смазок состоит из следующих операций. Готовят суспензию гидроокиси магния в минеральном масле путем пропускания их смеси через коллоидную мельницу [22]. Эту суспензию смешивают с раствором жира или жирных кислот в остатке масла, требующегося для приготовления смазки.

Стронциевые смазки получали, очевидно, так же, как и бариевые консистентные смазки (см. стр. 150). Приготовление мыла и окисление проводят в открытом котле при температурах от 175 до 260°. Описание процессов гидратации и дегидратации дано в разделах, посвященных производству соответствующих типов консистентных смазок.

Производство смазок на смешанных мылах

Подробное описание процессов производства консистентных смазок на смешанных мылах приведено при рассмотрении отдельных рецептур смазок. Здесь мы разберем лишь некоторые вопросы общего характера.

Существует несколько принципиальных схем получения консистентных смазок смешанного основания.

1. Смесь мыл готовят в процессе производства смазки; омыление проводят в части минерального масла, идущего для изготовления смазки.

2. В процессе производства смазки готовят лишь одно мыло, к полученной мыльной основе добавляют остальные готовые мыла.

3. Готовые мыла диспергируют в масле; диспергирование мыл проводят либо в отдельных порциях масла, либо в одной и той же порции масла.

4. Консистентные смазки готовят на индивидуальных мылах; готовые смазки смешивают на холоду.

5. К раствору мыла щелочного металла добавляют соль или соли других металлов с целью превращения части водорастворимого мыла в мыла других оснований по реакции двойного обмена.

---

[1] Температура не указана.

Процессы получения смазок на смешанных мылах обычно близки к процессам производства консистентных смазок на индивидуальных мылах, входящих в состав смазки в качестве основного загустителя. Так, натриевокальциевые консистентные смазки получают теми же способами, что и чисто натриевые смазки. Отличия в процессе производства заключаются в добавлении соответствующих гидроокисей металлов или их смесей. Увеличивается также продолжительность процесса омыления вследствие затраты времени на приготовление второго мыла. При изготовлении в процессе производства смазки одного мыла и последующем введении готовых мыл последние обычно добавляют по завершении омыления и обезвоживания первого мыла. Диспергирование двух или более готовых мыл в смазочной жидкости, как правило, осуществляется обычными методами, применяемыми при производстве смазок на готовых мылах.

Когда требуется получить смесь мыл, из которых одно или несколько должны образоваться по реакции двойного обмена, то к части приготовленных мыл после завершения реакции омыления жира добавляют растворы солей других металлов.

Дальнейшая схема производства консистентных смазок на смешанных мылах зависит от их состава. В некоторых случаях смазку охлаждают в варочном котле, в других применяют охлаждение в противнях и последующее перетирание смазки.

Фрезер [21] рекомендует процесс, основанный на холодном смешении готовых консистентных смазок, например, натриевой и алюминиевой, и т. п. Для этого способа требуется специальное оборудование, состоящее из бункера со шнеком и вакуумной камеры, в которую через мелкие отверстия вводят смесь консистентных смазок. Такой процесс применим главным образом для мягких консистентных смазок, например, смазок для шасси.

Производство смазок на комплексных мылах

Многие из смазок, производство которых описано выше, загущают так называемыми «комплексными»[1] мылами (см. гл. 16). В этом разделе рассмотрены в первую очередь загустители, в состав которых наряду с мылами (солями высших жирных кислот) входят соли низкомолекулярных органических, минеральных и других кислот.

Процессы производства консистентных смазок, содержащих комплексные мыла, включают некоторые операции, описанные выше. Соли и мыла могут приготовляться совместно или по отдельности. Эти продукты могут получаться во время варки смазки или добавляться к ней в готовом виде. После приготовления загустителей в некоторых случаях следует проводить их диспергирование и обезвоживание, а в других — гидратацию. Охлаждение и применяемая иногда механическая обработка аналогичны таким же процессам, используемым при производстве консистентных смазок, загущенных нейтральными (нормальными) мылами.

Выше описан процесс получения консистентной смазки, загущенной комплексными (основными) бариевыми мылами. Различные процессы производства подобных консистентных смазок рассмотрены также в ряде патентов Мак Леннана [43]. В одном из них предусматривается окисление омыляемого материала в присутствии избытка щелочи и полярного растворителя — воды или глицерина. Эта реакция может быть проведена в минеральном масле, которое является инертным растворителем, или в отсутствии масла. В последнем случае образуется мыльный концентрат, который в последующем диспергируют в минеральном масле.

---

[1] «Комплексными» мылами в данной работе принято называть соединения нормального мыла с солями минеральных и низкомолекулярных органических кислот, а также гидратированные, кислые и основные мыла.

Один из исследователей рекомендует применять нормальное мыло, которое может быть приготовлено в процессе производства смазки. Мыло диспергируют в минеральном масле. К смеси мыла и масла добавляют окись или гидроокись металла в количестве, эквивалентном количеству соли, требующейся для приготовления комплекса мыла с нормальной солью. Наконец, туда же добавляют требуемую для образования соли кислоту и проводят обезвоживание смеси.

Другой исследователь предлагает диспергировать нормальное мыло в минеральном масле, а раствор соли готовить отдельно в полярном растворителе. Мыльно-маслянук суспензию и раствор соли сливают вместе и тщательно перемешивают, после чего полярный растворитель удаляется из смеси при ее нагреве. С этого момента процесс производства не отличается от только что описанных; некоторые отклонения могут заключаться лишь в изменении соотношения применяемых компонентов.

Известен процесс, основанный на смешении обычной консистентной смазки на нормальном мыле и консистентной смазки на комплексном мыле. Смазки смешивают на холоду. Приводим описание такого процесса [49]. Натриево-бариевую консистентную смазку охлаждают на противнях и перетирают. Для получения второй консистентной смазки используют комплекс натриевого мыла жирных кислот гидрированного рыбьего жира и натриевой соли фуранкарбоновой кислоты. Эту смазку также охлаждают на противнях и перетирают. Обе смазки смешивают и получают комбинированную смазку.

Производство кальциевых смазок в автоклавах

Вообще говоря, в автоклавах могут быть получены мыла любого основания. Однако процесс омыления под давлением не нашел широкого распространения при производстве алюминиевых, бариевых и стронциевых мыл или соответствующих консистентных смазок. Ниже рассмотрены процессы омыления в автоклавах, получившие практическое применение.

Процесс загрузки сырья при производстве кальциевых смазок в автоклавах аналогичен процессу загрузки в открытые котлы. Жир и часть минерального масла вводят в автоклав. Гидрат окиси кальция добавляют в виде извести-пушонки, суспензии в масле или в воде или в виде их смеси. В любом случае вместе с сырьем, как правило, вводится некоторое количество воды.

После окончания загрузки при непрерывном перемешивании содержимого котла начинают нагрев. Нагрев продолжается или в течение определенного времени (обычно 30 мин.) или до достижения определенного давления в автоклаве (обычно достаточно 5,5 $кГ/см^2$). За это время реакция омыления завершается. В одном из вариантов описанного выше процесса предусмотрен ввод воды не с сырьем, а путем подачи пара в закрытый автоклав. Помимо введения требующегося количества воды, впуск пара ускоряет достижение необходимого давления в котле.

Согласно общепринятой практике для завершения процесса изготовления смазки мыльно-масляную смесь из автоклава выгружают в открытый котел. Клемгард [35, стр. 160] описывает процесс производства консистентной смазки в одном автоклаве. Такой процесс состоит из следующих операций: загрузки в автоклав всех компонентов, необходимых для получения консистентной смазки; омыления под давлением; замены пара в рубашке автоклава холодной водой. Перемешивание и охлаждение смазки продолжают до тех пор, пока смазка не будет готова для расфасовки. Этот процесс связан с оставлением в смазке всей присутствующей в ней влаги.

Если изготовление смазки заканчивается в другом котле, то готовую мыльную основу выгружают из автоклава во второй котел, который должен содержать некоторое количество масла или остаток консистентной смазки. Этот открытый котел может быть не оборудован средствами подогрева,

поскольку мыльная основа достаточно нагрета. Большая часть влаги, присутствующей в смазке, при снижении давления испаряется, но остающегося количества воды вполне достаточно для гидратирования кальциевого мыла. Поэтому после выгрузки смазки из автоклава следует лишь разбавить мыльную основу необходимым количеством масла, добавить требующиеся присадки и охладить смазку до температуры, допускающей упаковку. Ввиду того, что кальциевые консистентные смазки не требуют охлаждения в покое или дополнительной механической обработки, процесс их производства на этом заканчивается.

Другой возможный вариант описанного процесса связан с введением дополнительного количества масла или других компонентов в автоклав после завершения омыления.

Время, затрачиваемое на один цикл варки смазки, т. е. время от начала загрузки сырья до подачи смазки на упаковку, различно и зависит от принятой на заводе технологии варки. Применение для омыления жира автоклавов сокращает процесс получения кальциевой консистентной смазки по крайней мере на 2 часа. Время омыления жира в открытом котле колеблется от 1,5 до 8 час. и равняется в среднем 3 час. В контакторе «Стратко» (автоклав), по имеющимся сведениям [31а], время от загрузки сырья до окончания омыления редко превышает 30 мин., а все время, затрачиваемое на изготовление смазки, составляет около 2,5 часа.

Производство литиевых и натриевых смазок в автоклавах

Процесс получения литиевых мыл в автоклавах не получил еще практического распространения. Поскольку процессы изготовления смазок на литиевых и натриевых мылах аналогичны, рассмотрим детально только процесс получения натриевых смазок.

Схема производства натриевых консистентных смазок с использованием автоклава заключается в следующем. Жировой материал и часть минерального масла загружают в автоклав, нагреваемый до расплавления жира. Затем в автоклав добавляют водный раствор или суспензию каустической соды. Смесь перемешивают и нагревают до достижения требуемой температуры и давления, при которых завершается процесс омыления. При применении смесителя «Стратко» требуемая температура равна 190°, а давление — 5 *кГ/см*^{2}. После образования мыла мыльно-масляную смесь перекачивают в открытый котел, где она обезвоживается. Значительная часть влаги, присутствующая в смазке, испаряется, как только смесь попадает в открытый котел, однако для дальнейшего снижения содержания влаги до желательного уровня требуется непрерывное перемешивание, а иногда и подогрев смазки.

Вторую порцию масла смешивают с мыльной основой до или во время ее обезвоживания. Остаток масла может быть введен в смазку постепенно, как это практикуется при производстве натриевых смазок в открытых котлах. При наличии вспомогательного оборудования все масло может быть добавлено сразу, после чего смазку для улучшения однородности необходимо тщательно перемешать. В одном из описанных процессов [31а] последнюю порцию масла добавляют в течение 10—15 мин., после чего смазку пропускают для гомогенизации через контактор. В контакторе смазка интенсивно перемешивается с маслом. Эта операция занимает 3—5 мин.

Для охлаждения и механической обработки натриевых смазок, приготовляемых в автоклаве, могут быть использованы любые способы, описанные выше.

Производство смазок на смешанных мылах в автоклавах

Приготовление мыл, применяемых для загущения консистентных смазок смешанного основания, может осуществляться в автоклавах. Этот процесс в основном аналогичен процессам получения консистентных сма-

зок, загущенных индивидуальными мылами. В одной из опубликованных работ [38] приводится схема получения таких смазок. Жирные кислоты, гидроокись бария, гашеную известь, окись магния и часть масла загружают в автоклав. Эту смесь нагревают до 150—165°, после чего давление снижают. Затем смазку, не выгружая из автоклава, обезвоживают, смешивают с остатком масла и перед сливом охлаждают до 65°.

В другом патенте [39] предлагается для получения мыла загружать в автоклав смесь животного жира, жирных кислот, гидроокиси натрия, окиси цинка и масла. После окончания омыления смесь перегружают в открытый котел для завершения процесса изготовления смазки. Имеются сведения о процессе, предусматривающем получение натриевого и цинкового мыла в различных автоклавах. Затем оба мыльных загустителя смешивают в одном открытом котле.

7. НЕПРЕРЫВНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРОИЗВОДСТВА СМАЗОК

Общие сведения

Технологические схемы непрерывных процессов производства консистентных смазок в большинстве случаев предусматривают приготовление мыл периодическим способом. Часто рекомендуется использование готовых мыл. Операции диспергирования мыла в масле, охлаждения и механической обработки смазки проводят в установках непрерывного действия. В некоторых случаях предусмотрено непрерывное проведение даже процессов омыления. Промышленное распространение получили пока непрерывные процессы изготовления смазок, загущенных мылами одного основания.

Рекомендуемые или применяемые технологические схемы непрерывного производства смазок описаны в разделах, посвященных соответствующим типам консистентных смазок.

Производство алюминиевых смазок. Применение аппарата «Вотатор»

Непрерывный процесс производства, описанный в литературе [27, 28], может быть использован для изготовления алюминиевых и литиевых смазок. Процессы производства этих смазок несколько отличаются друг от друга, поэтому они будут описаны отдельно. Технологическая схема такого процесса представлена на рис. 38. Готовое мыло, минеральное масло и необходимые присадки перемешивают до получения однородной суспензии в емкостях, где поддерживается вакуум для удаления из суспензии воздуха. Предусмотрено два одинаковых резервуара для приготовления суспензии, так что пока в одном из них готовят смесь, готовая суспензия может подаваться из другого.

Операция нагрева заключается в подаче дозированного количества мыльно-масляной смеси насосом в специальный аппарат «Вотатор», состоящий из двух концентрических цилиндров. Суспензия мыла в масле движется в зазоре между цилиндрами, а нагревающая или охлаждающая среда — внутри трубы меньшего диаметра. Вращающиеся скребки быстро удаляют горячую или холодную пленку смазки со стенок цилиндров. При производстве алюминиевых смазок достаточная температура обеспечивается при использовании пара.

Горячая консистентная смазка подается с той же скоростью во второй аппарат «Вотатор», в котором в качестве охлаждающей среды применяется вода. Скорость подачи сырья может изменяться. На приведенной схеме указан расход сырья 790 *кг/час*, температура на входе в первый «Вотатор» (теплообменник) 22°, а температура на выходе из него 150°. Во втором аппарате «Вотатор» смазочный материал охлаждается от 150 до 45°.

Температура выходящей смазки регулируется в зависимости от ее состава, поскольку оптимальная температура структурообразования зависит

как от типа масла, так и от качества применяемого стеарата алюминия. Охлажденная консистентная смазка направляется в изотермические резервуары для завершения структурообразования, на что может потребоваться 16 час. Затем смазку пропускают через гомогенизатор, фильтруют и расфасовывают.

На большинстве заводов установки непрерывного действия эксплуатируют в течение 8 час. в день. Пуск установки начинается с циркуляции сырья через сырьевой насос до достижения необходимой эксплуатационной температуры.

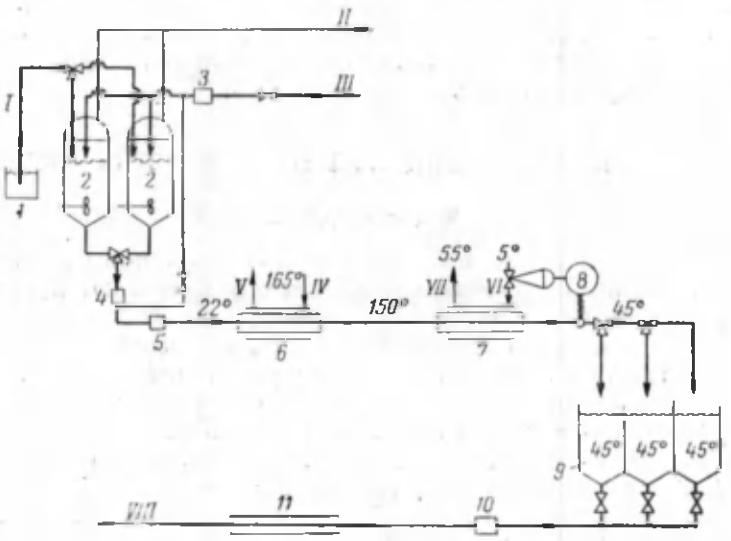


Рис. 38. Технологическая схема производства алюминиевых смазок, предусматривающая применение аппаратов «Вотатор».

1 — бункер для мыла; *2* — смесительные емкости; *3* — счетчик масла; *4* — вспомогательный сырьевой насос; *5* — дозирующий насос на 790 *кг/час*; *6* — нагревательный аппарат «Вотатор»; *7* — охлаждающий аппарат «Вотатор»; *8* — регулятор температуры; *9* — резервуары для структурообразования на 2500 *кг*; *10* — насос; *11* — гомогенизатор.

Линии: *I* — подача мыла (8%); *II* — к вакуум-насосу; *III* — подача масла (92%); *IV* — впуск пара; *V* — выпуск пара; *VI* — впуск воды; *VII* — выпуск воды; *VIII* — на упаковку.

Производство алюминиевых смазок

Бирбоуер и Зиммер [4] описывают процесс производства смазок, в основном аналогичный только что рассмотренному, но с применением другого технологического оборудования. Порошкообразный стеарат алюминия смешивают с небольшим количеством масла до образования густой суспензии в вальцовой мельнице или шнековом смесителе. Затем вводят остальную часть масла, требующуюся для получения смазки необходимой консистенции. Масло тщательно перемешивают с мыльной суспензией при помощи дозирующих насосов.

Полученную смесь прокачивают через трубчатый змеевиковый подогреватель, в котором она нагревается до необходимой температуры. Нагретую консистентную смазку пропускают через буферный резервуар, в котором от нее отделяются аккумулированные пары. Из буферного резервуара смазочный материал прокачивается через шнековый холодильник, где и остается в течение времени, необходимого для завершения структурообразования (от 15 мин. до 6 час.). Вместо выдержки смазки в холодильнике она может быть перекачана в емкость для хранения или в специальные контейнеры для отгрузки, в которых и завершается структурообразование.

Считают, что рассмотренный процесс и оборудование при надлежащем выборе температуры подогрева и охлаждения пригодны для производства любых консистентных смазок на готовых мылах. Мыла могут изготовляться

в отдельных котлах, из которых они подаются в только что описанные установки.

Известно описание [54] сходного процесса производства алюминиевой консистентной смазки. В этом случае суспензию мыла и масла пропускают через смеситель, в который подводится остаток масла.

Другая схема непрерывного процесса [6] рекомендуется для производства алюминиевых, литиевых или натриевых консистентных смазок. Необходимое для процесса тепло вводится с предварительно подогретым маслом. Например, суспензию, состоящую из 15—35% готового мыла и 65—85% минерального масла, подогревают до 40—65°. Отмеренные порции этой суспензии разбавляют необходимым количеством масла, предварительно подогретого до 150—315°, так что конечная смесь будет иметь температуру, требующуюся для диспергирования мыла (120—205°). В некоторых случаях полученную смесь подают в буферный резервуар, в котором она освобождается от аккумулированных паров. Готовую смесь охлаждают в шнековом транспортере или холодильнике так, чтобы образовалась желательная структура смазки. В случае необходимости смазку выдерживают при нужной температуре.

Описанный процесс при поддержании в системе повышенного давления считают пригодным для производства кальциевых смазок.

Непрерывный процесс производства фирмы Эссо, описанный ниже и применяемый для производства кальциевых смазок, по имеющимся данным, пригоден и для производства алюминиевых смазок.

Производство кальциевых смазок по методу фирмы Эссо

Фирмой Esso Standard Oil Co осуществлен в большом масштабе непрерывный процесс производства товарных кальциевых консистентных смазок. Описание этого процесса дано в ряде статей и патентов [10, 17, 29, 55]. Технологическая схема процесса представлена на рис. 39.

Кальциевое мыло получают периодическим способом при повышенном давлении в трех автоклавах, оборудованных общим насосом и теплообменником. На этой установке кальциевая смазка изготовляется непрерывно благодаря тому, что процесс омыления может осуществляться в одной емкости, в то время как в другую загружают сырье, а готовое мыло из третьего автоклава поступает на смесительную установку. Для подачи мыльного концентрата в дозирующий насос давление в автоклаве повышают до 7 *кГ/см*^{2}; под действием этого давления мыльная основа выдавливается через трубу с паровым обогревом.

Консистентную смазку в основном получают в диспергаторе «Ланкастер», куда подаются отмеренные количества мыльного концентрата и масла. Для того чтобы готовую консистентную смазку можно было перекачивать для расфасовки при желательной температуре, предусмотрено устройство для регулировки температуры подаваемого масла.

Подача сырья в смеситель регулируется специальным устройством, обеспечивающим постоянное соотношение мыльного концентрата и масла. Производительность установки составляет 22,7 *кг/мин*. После выхода из смесителя консистентная смазка проходит через фильтр.

Для проверки качества готовой смазки анализируют образец, отбираемый непосредственно перед расфасовкой. Часть потока консистентной смазки пропускают через капиллярный вискозиметр непрерывного действия. При этом полагают, что эффективная вязкость данной консистентной смазки соответствует определенным значениям пенетрации смазки по Ричардсону. Дозирующий насос, прокачивающий смазку через капилляр вискозиметра, и сама капиллярная трубка погружены в масляный термостат. Температура консистентной смазки соответствует температуре масляной бани. Перепад давления в капилляре определяют путем измерения деформации двух диафрагм при помощи электронных приборов. К вискозиметру прилагается номограмма для пересчета вязкости в единицы пенетрации.

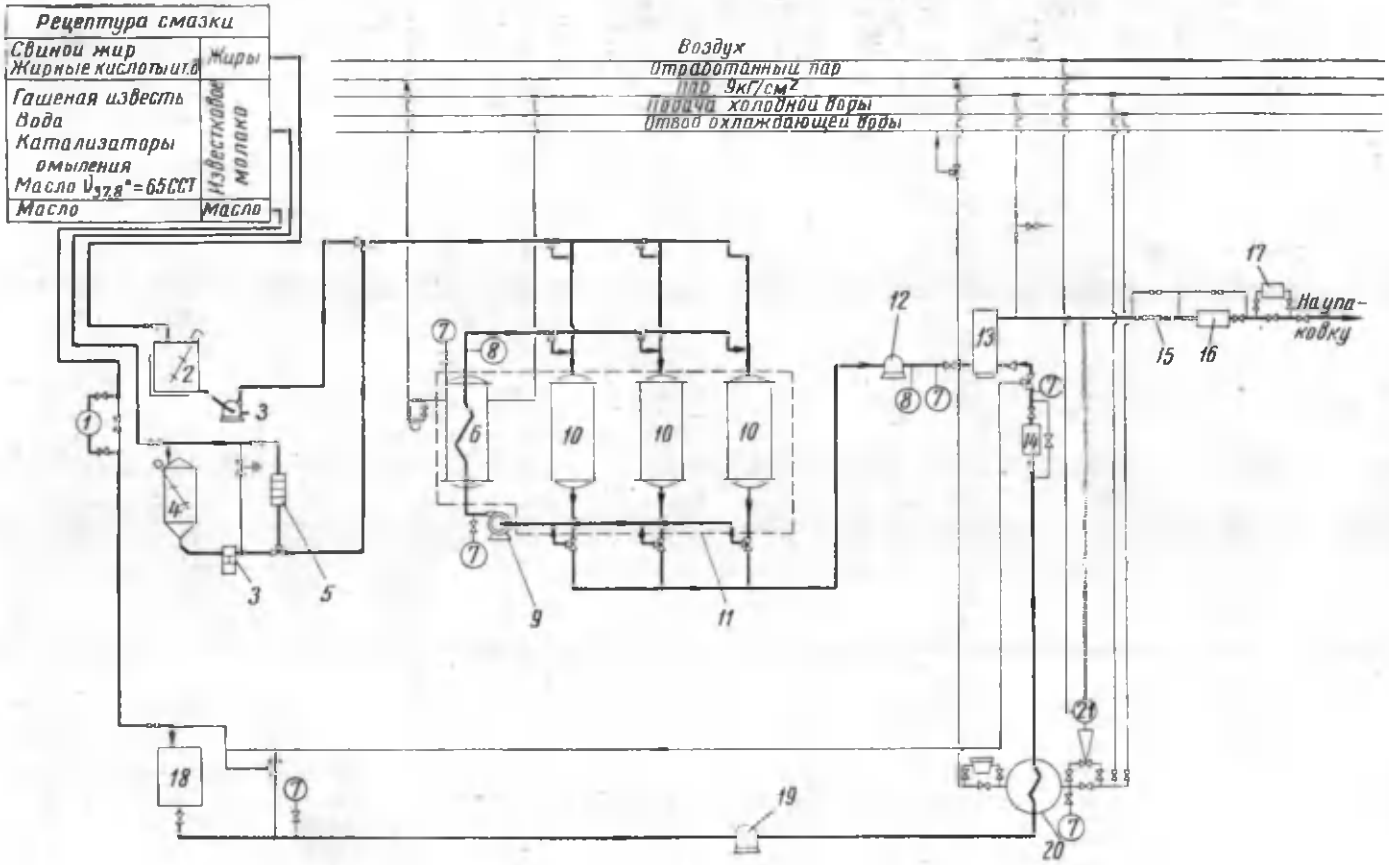


Рис. 39. Технологическая схема непрерывного процесса производства консистентных смазок по методу фирмы Эссо.

1 — расходомер масла; *2* — дозер для жира (емкость 750 *л*); *3* — насосы; *4* — смеситель для известкового молока (емкость 280 *л*); *5* — диафрагменный смеситель; *6* — рециркуляционный мыловаренный котел; *7* — манометры; *8* — терморегуляторы на 160°; *9* — насос с паровой рубашкой (производительность 570 *л/мин*); *10* — смесительные автоклавы (производительность 450 *кг/мин*, емкость 900 *кг*); *11* — термоизолированная установка для приготовления мыла (1,8×1,8×4 *м*); *12* — дозирующий насос для мыла; *13* — гомогенизатор «Ланкастер» (мощность 15 *л. с.*, 3600 *об/мин*); *14* — ротаметр; *15* — обратный клапан; *16* — фильтр; *17* — капиллярный вискозиметр; *18* — резервуар для компаундирования масла (емкость 15 900 *л*); *19* — дозирующий насос для масла; *20* — теплообменник; *21* — самопишущий терморегулятор.

Тару для упаковки смазки устанавливают на однорядном транспорте. Смазка из установки «Ланкастер» подается безостановочно. Температура смазки на выходе равна 75—95°. Наполняемую бочку устанавливают на весы. Когда ее вес достигнет нужной величины, специальный рычаг перекрывает раздаточный кран и открывает кран для заполнения следующей бочки. После удаления наполненной бочки с весов и установки на ее место следующей бочки, стоящие сзади, продвигаются вперед и процесс повторяется вновь (рис. 40).

Скорость выхода готовой консистентной смазки из установки настолько постоянна, что наполнение бидонов вместимостью 0,45 и 4,5 *кг* можно регулировать по времени, а не путем взвешивания. Это дает возможность применять электронное реле времени с пневматическим приводом, которое регулирует работу раздаточных кранов, попеременно перекрывая то один, то другой, не прекращая при этом слива готового продукта и наполнения тары.



Рис. 40. Непрерывная расфасовка смазок в бочки.

Имеются сведения об усовершенствовании только что описанного процесса. Улучшенный процесс освоен на полузаводской установке для производства алюминиевых, литиевых и натриевых консистентных смазок.

Описанный процесс использовался для производства кальциевых смазок с пенетрацией от 175 до 385. Более плотные смазки по этому методу изготовляться не могут, так как при смешении мыльной основы с маслом температура чрезмерно повышается (температура мыльной основы равна 180°), что связано с опасностью потери воды, стабилизирующей структуру смазки. Если требуется изготовить более твердые консистентные смазки, смесь может быть охлаждена в холодильнике. Однако это усложняет конструкцию установки.

Вводить присадки в консистентные смазки можно как в процессе их варки, так и путем растворения в минеральных маслах, используемых для изготовления смазок.

Производство кальциевых смазок

По одному из вариантов непрерывного процесса производства кальциевых консистентных смазок [5] предусматривается использование исходного сырья, а не готового мыльного концентрата. Жир, гашеная известь (в сухом виде или в смеси с водой) и минеральное масло непрерывно подаются в зону смешения. Непрерывное смешение сырья может быть заменено периодическим приготовлением отдельных партий смеси в двух или нескольких смесительных резервуарах. Это также позволяет непрерывно подавать смесь компонентов смазки в остальную часть установки.

Готовую смесь прокачивают через нагреватель, где она нагревается до температуры, достаточной для проведения процесса омыления. Подогревать смесь, вообще говоря, можно любым способом, однако в рассматриваемом случае для этой цели используют змеевики, обогреваемые паром. Указывается, что при использовании пара давлением 7 $кГ/см^2$ смесь для омыления может быть нагрета от 35 до 160° при условии, что через трубопровод диаметром 38 *мм* и длиной 32 *м* прокачивается 6,8 *кг/мин* смеси.

Поскольку сырье эффективно перемешивается до начала подогрева, считают, что для образования мыла требуется от 15 мин. до 1,5 часа. Реакция омыления завершается в подогреваемом или термоизолированном резервуаре, имеющем значительный объем. Поскольку поток нагретой смеси из теплообменника подается в верхнюю часть резервуара, а мыльный концентрат отводится снизу, времени пребывания смеси в резервуаре вполне достаточно для завершения реакции. Для предотвращения образования каналов в объеме продукта резервуар может быть оборудован перегородками. Готовый мыльный концентрат применяется либо для производства смазок в котлах периодического действия, либо смешивается с маслом и

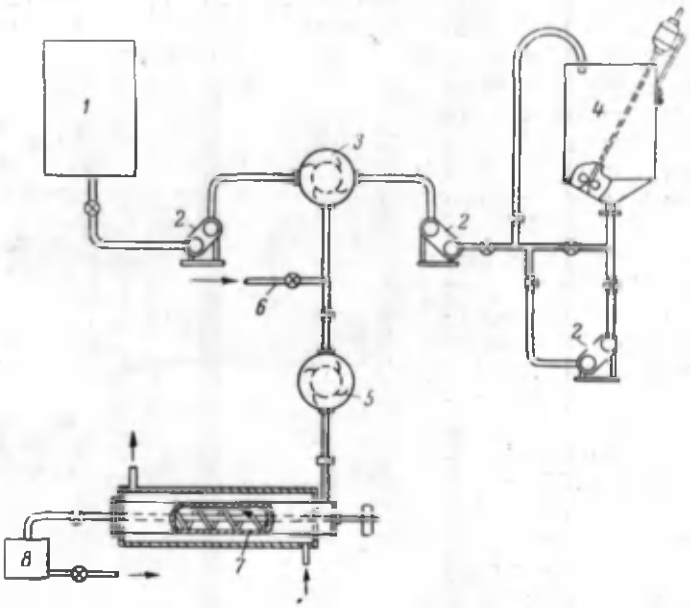


Рис. 41. Технологическая схема процесса производства кальциевых консистентных смазок.

1 — емкость для омыляемых материалов; *2* — дозирующие насосы; *3* — высокоскоростной смеситель; *4* — емкость для приготовления омыляющих агентов; *5* — смеситель; *6* — подача масла; *7* — холодильник; *8* — фильтр.

высокоскоростной непрерывной мешалке. В последнем случае в мешалку направляют отмеренные порции масла и мыльного концентрата.

В другом процессе [59], схематически изображенном на рис. 41, также используют сырые материалы, а не готовые мыла. Готовят две смеси: одну из омыляемого материала и части масла, а другую из омыляющего агента и остатка масла. Одну или обе эти смеси предварительно подогревают и смешивают таким образом, чтобы температура образующейся суспензии равнялась температуре, необходимой для омыления.

Омыление осуществляют в высокоскоростной мешалке (для этой цели может применяться диспергатор «Ланкастер»). Готовую смазку пропускают через холодильник. Желательно использовать холодильник скребкового типа, как, например, холодильник «Карбондейл». После холодильника смазку фильтруют и затем упаковывают в тару. Весь процесс проводят при атмосферном давлении или при давлении 1,05 $кГ/см^2$.

Для упрощения процесса можно предварительно смешивать отмеренные количества жиров и масла, а также щелочи и масла в отдельных мешалках. После этого процесс осуществляется по описанной выше схеме. Если после омыления возникает необходимость во введении дополнительного количества масла, то это можно сделать в дополнительной высокоскоростной мешалке, оборудованной дозирующим устройством.

По имеющимся данным, описанный процесс пригоден для производства любых смазок, однако приведенные примеры относятся к получению кальциевых или натриевых смазок.

Процесс [26], который пригоден в первую очередь для приготовления кальциевых смазок, но может быть также использован для производства алюминиевых и натриевых смазок, предусматривает рециркуляцию части готовой смазки. Готовое мыло, полученное периодическим способом, подается через подогреватель в смеситель первой ступени, где оно смешивается с рециркулирующей готовой консистентной смазкой. Из этого смесителя мыльная основа, разбавленная готовой смазкой, направляется в смеситель второй ступени, где смешивается с необходимым количеством масла. Часть готового смазочного материала возвращается в смеситель первой ступени, а остальная часть после фильтрации направляется на упаковку. Вся установка до редукционного клапана, установленного за фильтром, находится под давлением около 1,8 *кГ/см*^{2}.

Применение готовой консистентной смазки для смешения с мылом основано на том, что готовое мыло и смазка более подобны физически, чем мыльное сырье и масла. Это обеспечивает более легкое и полное диспергирование мыла. Температурный режим и соотношение компонентов регулируются в зависимости от необходимого качества изготовляемой смазки.

Производство колесной смазки

Колесная смазка, готовящаяся загущением минерального масла кальциевыми мылами смоляных кислот, может быть получена в установке непрерывного действия. Для этого используют два котла, оборудованные мешалками. В одном из котлов готовят суспензию гашеной извести в минеральном масле, а в другом — канифоли в этом же масле. Второй котел может иметь нагревательную рубашку. Оба котла оборудуются дозирующими насосами. Насосы применяются для подачи приготовленных смесей в третий смесительный насос или в небольшую камеру, процесс смешения в которой занимает не более 30 сек. В одной из описанных установок суспензию смешивают при помощи вращающегося диска. Смеситель подает определенное количество сырьевых компонентов или полупродуктов в тару, перемещаемую пульсирующим транспортером. Дозировка компонентов осуществляется по объему или по весу. В последнем случае опрокидываемая платформа по достижении определенного веса смазки в таре перекрывает кран подачи смазки и приводит в движение транспортер. При правильной дозировке компонентов и регулировании температуры этот процесс может проводиться так, чтобы в тару подавалась жидкая смесь, которая за несколько секунд превращается в консистентную смазку.

Аналогичные процессы производства применялись для получения других консистентных смазок. При хорошем смешении с раствором щелочи любые жирные кислоты пригодны для получения мыла при низкой температуре. Начавшийся процесс омыления развивается за счет теплоты реакции.

Производство натриевых смазок

Процесс непрерывного производства натриевых консистентных смазок рассмотрен Лауэром [37]. Смесь масла и жирового материала прокачивают через трубчатый змеевиковый подогреватель. После нагревания смеси до необходимой температуры (205—260°) в нее вводят щелочь. Процесс омыления происходит во время движения смеси по змеевиковому подогревателю. Из змеевикового подогревателя смазка направляется в котел, в котором из нее удаляют образующиеся пары, после чего готовую смазку выгружают из котла. Иногда омыление может завершаться в этом же котле, который в таком случае должен быть оборудован подогревом.

Зиммер [58] считает, что натриевые смазки могут быть также получены при суспендировании безводной гидроокиси натрия в смазочном масле и непрерывном смешении отмеренных порций такой суспензии с раствором жирового материала в минеральном масле. Смесь нагревается при непрерывном перемешивании в специальных установках, например, в трубчатой печи, оборудованной высокоскоростной мешалкой (диспергатор «Ланкастер»), до окончания омыления.

В процессе непрерывного получения натриевых консистентных смазок, как указывает Кауфман [33], может образоваться комплексное мыло. Первая ступень такого непрерывного процесса состоит в пропускании смеси минерального масла и жира через нагревательный змеевик. В змеевик одновременно с масляно-жировой смесью подается воздух. Смесь из змеевика попадает в зону расширения, где дополнительно продувается воздухом при температуре, превышающей температуру плавления готовой смазки.

После достижения необходимого уровня вязкости смеси к ней добавляют раствор каустической соды и затем продавливают ее через другой змеевик, где нагревают до высокой температуры. Горячая смазка поступает в зону расширения; после отделения в этой зоне паров готовую смазку направляют на упаковку.

Другая технологическая схема [45], по имеющимся сведениям, может применяться как для периодического, так и для непрерывного процесса изготовления смазок. Главную роль здесь играет термическая обработка натриевой консистентной смазки без перемешивания. Готовое мыло или смесь жира и щелочи смешивают с частью масла, требующегося для получения смазки. Процесс смешения проводят в так называемом резервуаре для пасты, который представляет собой котел, оборудованный нагревательной рубашкой и мешалкой. Здесь смесь нагревают примерно до 80°, пока весь жировой материал не расплавится. Затем температуру поднимают выше 100° для испарения воды.

Следующая ступень процесса заключается в пропускании смеси через аппарат «Вотатор», в котором температура ее повышается до 180—250°. После этого медленно, не прекращая перемешивания, к смазке добавляют остаток масла, предварительно подогретый до 120°. Температура после введения масла должна быть примерно 180°, что обеспечивает образование смазки с однородной структурой. Если требуется, в смазку вводят модификаторы структуры.

По окончании образования структуры смазку перекачивают в резервуар для дозревания. Температура смазки, поступающей в резервуар, должна быть несколько ниже 170°. Консистентную смазку выдерживают в резервуаре без перемешивания в течение примерно 8 час. при 160—165°. Если требуется выдерживать смазку при температуре ниже 160°, то время ее охлаждения от температуры структурообразования (180°) до нужной температуры должно быть не менее 30 мин.

Для завершения термической обработки смазка направляется в емкость для охлаждения, где остывает до комнатной температуры. Готовую смазку пропускают через гомогенизатор, после чего направляют на расфасовку.

Имеются сведения [45] о том, что смазки, получаемые таким способом, содержат меньше мыла, чем аналогичные продукты, полученные обычными методами. Рецептуры смазок, изготовляемых по этому методу, не приводятся, однако указывается, что этот процесс пригоден для получения кальциевых, бариевых, литиевых и стронциевых консистентных смазок, а также некоторых смазок на смешанных мылах.

Для производства натриевых, натриево-алюминиевых и натриево-кальциевых смазок может быть также использован непрерывный процесс фирмы Эссо. Исходным сырьем для производства смазок по этому методу служит предварительно изготовленная мыльная основа. В случае натриевых смазок в состав мыльной основы входит 50% натриевого мыла, 45% масла, 1% воды и 4% глицерина.

Производство литиевых смазок

Процесс производства литиевых смазок, за исключением некоторых особенностей технологического оборудования, практически не отличается от процессов варки смазок других типов на готовых мылах. Производство некоторых консистентных смазок (алюминиевых, бариевых, литиевых и натриевых) [57] в установках непрерывного действия может осуществляться по технологическим схемам, предусматривающим охлаждение смазок без перемешивания.

Ниже приводится описание непрерывного процесса производства литиевых смазок. Готовое мыло смешивают с загущаемым маслом в резервуаре для пасты. Полученная паста затем для предварительного подогрева прокачивается через теплообменник и подается в гомогенизатор, где тщательно перемешивается при температуре около 95°. Нагрев мыльно-масляной смеси производится в аппарате «Вотатор», а охлаждение — в трубчатом холодильнике (см. рис. 37). В холодильнике смазку выдерживают до завершения структурообразования, что занимает от 15 мин. до нескольких часов. После слива из холодильника перед подачей в резервуар для хранения смазку вновь пропускают через гомогенизатор.

Другой хорошо зарекомендовавший себя процесс [45] производства консистентных смазок на алюминиевых, кальциевых, литиевых, натриевых или смешанных мылах напоминает в основном описанный выше процесс и отличается от него лишь температурным режимом и конструкцией оборудования для охлаждения смазки.

В этом случае смешение мыла и масла проводят периодически. Готовую пасту пропускают через диспергатор и гомогенизатор и возвращают обратно в резервуар для пасты. После тщательного диспергирования пасту подают в теплообменник, в качестве которого может использоваться аппарат «Вотатор». Горячую смесь вновь направляют в гомогенизатор для дальнейшего диспергирования, затем смазку пропускают через холодильник и через конечный гомогенизатор. Готовую смазку упаковывают в тару или направляют в резервуар для дозревания. После выдержки в резервуаре смазка может быть вновь пропущена через гомогенизатор, а затем направлена на хранение или упакована в тару.

Одной из существенных особенностей этого процесса является изменение температурного режима варки по сравнению с другими процессами. Гомогенизация мыльно-масляной смеси проводится при температуре, несколько превышающей температуру потери пластичности, но ниже температуры плавления мыла. Так, гомогенизацию натриевой консистентной смазки проводят при 105—145°. Обработка смазки в последнем гомогенизаторе осуществляется при температуре выхода смазки из холодильника. Для получения наиболее желательной структуры температура консистентной смазки при обработке в последнем гомогенизаторе должна равняться 65—95°.

Бейкер и Джойнер [3] указывают на целесообразность использования для производства литиевых консистентных смазок аппарата «Вотатор» (рис. 42). В этом случае прежде всего приготовляется суспензия из стеарата лития и примерно половины всего требующегося масла. Такая суспензия должна содержать все необходимые присадки, добавляемые в смазку. Смешивать компоненты желательно под вакуумом, чтобы смесь, направляемая в нагревательную установку, не содержала воздуха.

Готовую суспензию прокачивают с помощью насоса через «Вотатор», в котором при расходе около 450 *кг/час* паста нагревается от 30 до 205°. Время пребывания консистентной смазки в нагревателе не превышает 3 мин.

После выхода горячей концентрированной консистентной смазки из нагревателя она частично охлаждается путем добавления остатка масла. Масляный насос и насос для перекачки пасты механически связаны между собой и подают строго дозированное количество компонентов.

При непрерывном процессе производства литиевых консистентных смазок температура смешения оказывает большое влияние на качество готовой смазки. Температура смешения зависит от типа применяемого мыла и масла; как правило, она лежит в пределах 110—155° и регулируется путем изменения температуры масла, добавляемого к консистентной смазке. Масло нагревается до 40—80° при пропускании через змеевиковый или трубчатый теплообменник. При смешении горячего концентрата смазки с холодным маслом необходимо избегать интенсивного перемешивания. Смешение проводят в зазоре между двумя цилиндрами, внутренний из которых вращается со скоростью 60 *об/мин*. Выступы на спиральных лопастях этого цилиндра входят в зацепление с рядом выступов, имеющихся на стенках внешнего цилиндра. Процесс смешения занимает 1 мин.

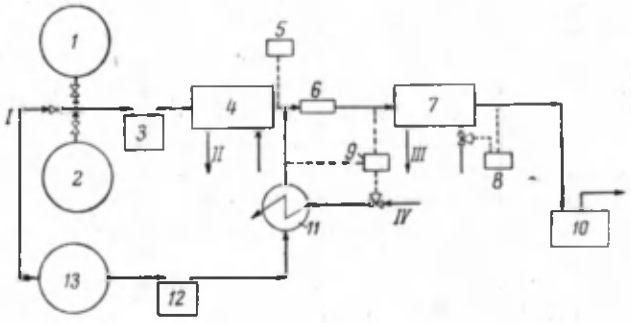


Рис. 42. Технологическая схема непрерывного процесса производства литиевых консистентных смазок.

1 и *2* — резервуары для приготовления мыльно-масляной смеси; *3* — насос; *4* — нагревательный аппарат «Вотатор»; *5* — терморегулятор; *6* — смеситель; *7* — охлаждающий аппарат «Вотатор»; *8* — самопишущий терморегулятор; *9* — самопишущий терморегулятор и термометр; *10* — гомогенизатор; *11* — подогреватель масла; *12* — масляный насос; *13* — резервуар для хранения масла. Линии: *I* — подача масла; *II* — теплоноситель Доутерм; *III* — охлаждающая вода; *IV* — пар.

После разбавления маслом консистентную смазку быстро охлаждают в аппарате «Вотатор», однотипном с используемым для нагревания смазки. При применении для охлаждения смазки воды с температурой 18° на установке охлаждается 900 *кг* консистентной смазки в час от 145 до 60°. Время пребывания смазки в охлаждающей установке составляет примерно 1,5 мин.

Холодную, почти готовую консистентную смазку пропускают через обычную установку для механической обработки. Поскольку при механической обработке нецелесообразно допускать повышение температуры выше определенного критического значения (около 70°), смазку из охлаждающей установки выводят с достаточно низкой температурой, что позволяет избежать перегрева смазки во время ее обработки.

В патентах указывается на ряд преимуществ описанного процесса; некоторые из них являются общими для большинства непрерывных процессов производства литиевых консистентных смазок. Ниже перечисляются некоторые из этих преимуществ: 1) благодаря отсутствию в системе воздуха и кратковременному нагреванию смеси получается светлая смазка; 2) пожарная опасность уменьшается; 3) ввиду того, что до высокой температуры нагревается только половина масла, требуется меньшее количество тепла; 4) вследствие уменьшения времени на перемешивание и механическую обработку снижается расход энергии; 5) производительность труда и съем продукции с единицы площади возрастают.

Бирбоуэр и Морвей [7] рекомендуют предварительно обезвоживать моногидраты гидроокиси лития и другие гидроокиси металлов, содержащие кристаллизационную воду. Дело в том, что обезвоженные щелочи более пригодны для непрерывного производства консистентных смазок. Обезвоживание проводят в минеральном масле, причем смесь подогревают по

крайней мере до 150°. Если в обезвоживаемой смеси присутствует небольшое количество жирной кислоты, гидроокись будет оставаться в масле в виде суспензии. Обезвоженную суспензию гидроокиси металла направляют в смеситель, где смешивают с масляным раствором жирных кислот. Температура нагрева смеси должна превышать точку плавления образующегося мыла. Из реактора непрерывно выводится горячая консистентная смазка. В этот момент к ней добавляют необходимые присадки, после чего готовую смазку фильтруют.

К щелочам, которые могут использоваться в указанном выше процессе, относятся моногидрат гидроокиси лития, октагидрат гидроокиси бария и октагидрат гидроокиси стронция.

Во всех рассмотренных выше процессах изготовления смазок говорилось о применении минеральных масел, однако в большинстве из них могут использоваться и другие смазочные жидкости.

Следует упомянуть о том, что процессы омыления или нейтрализации жиров и жирных кислот нерационально проводить в присутствии сложных диэфиров, так как последние под действием щелочей гидролизуются. Технологический процесс варки смазки, рассматриваемый ниже, предусматривает получение консистентных смазок загущением синтетических жидкостей смесью мыл. Этот процесс применим и при использовании минерального масла.

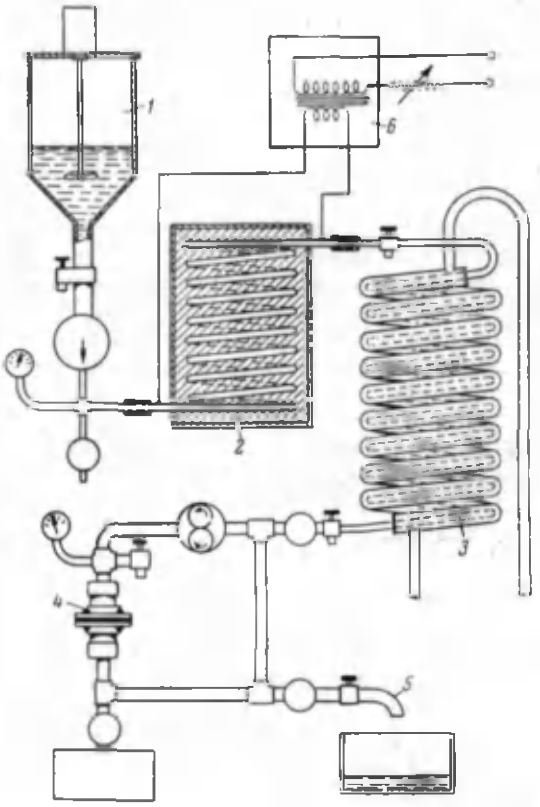


Рис. 43. Лабораторная установка для непрерывного производства консистентных смазок.

1 — смеситель для мыла и масла; *2* — змеевиковый электроподогреватель; *3* — холодильник; *4* — гомогенизатор; *5* — слив смазки; *6* — трансформатор.

Только что упомянутый процесс и установка для непрерывного производства консистентных смазок были рекомендованы Хейном [25]. Предложенное им малогабаритное оборудование использовалось для приготовления некоторых литиевых консистентных смазок в исследовательской лаборатории военно-морского флота. Смесь готового мыла и смазочной жидкости: 1) подогревается для достижения полного растворения мыла в жидкости; 2) резко охлаждается для образования геля и 3) гель подвергается механической обработке для получения продукта, имеющего консистенцию смазки. Оборудование для изготовления смазок по этому методу изображено на рис. 43.

В установке Хейна можно подогревать и охлаждать смазку в тонком слое благодаря небольшому диаметру труб змеевиков нагревателя и холодильника. Указывается, что диаметр труб должен быть примерно вдвое больше толщины свободно стекающей пленки жидкости. В большинстве случаев он должен быть меньше 9,5 или 12,5 *мм*. В установках большей производительности необходимо иметь большое количество таких маленьких трубок.

Для подогрева применяется трубчатый змеевик с электрическим подогревом. Этот змеевик электрически изолируется от остальных частей установки и покрывается теплоизоляционным материалом, например, стекловолокном. Нагревательный змеевик подсоединяется к клеммам вторичной обмотки трансформатора. Трансформатор имеет устройство для регулирования напряжения, соединенное последовательно с его первичной обмоткой. Скорость течения смеси через нагревательную секцию змеевика регулируют таким образом, чтобы общее время пребывания в нем смазки не превышало 15 сек. Давление на входе в змеевик равно 55 *кГ/см²*.

Охлаждаемый змеевик имеет тот же диаметр, что и нагревательный. По имеющимся сведениям, охлаждается смазочный материал достаточно быстро.

При быстром продавливании смазки через трубы небольшого диаметра она частично перемешивается. С целью лучшего перемешивания охлажденной консистентной смазки ее продавливают через перфорированный диск. Общая площадь отверстий в диске соответствует поперечному сечению трубы или труб нагревателя или холодильника. Для повторного перемешивания применяют рециркуляцию основной части консистентной смазки, пропущенной через перфорированный диск. Так как на упаковку отводится лишь небольшая часть перемешанной консистентной смазки, очевидно, что смазочный материал подвергается до выхода из системы неоднократному перемешиванию.

При производстве литиевых смазок на сложных диэфирах в случае применения змеевиков диаметром 6,4 *мм* производительность установки составляет 55 *кг* за 8 час.

8. ПРОИЗВОДСТВО СМАЗОК НА НЕМЫЛЬНЫХ ЗАГУСТИТЕЛЯХ

Методы получения немыльных загустителей и изготовление на них смазок зависят от типа загущающего агента. Как правило, при простом смешении твердого загустителя с жидким смазочным маслом высококачественную смазку получить нельзя.

Неорганические консистентные смазки получают главным образом путем термического или механического диспергирования загустителя в масле. В качестве вспомогательных агентов в процессе производства могут быть использованы различные химические соединения. При рассмотрении состава неорганических смазок и особенностей их производства будут указаны некоторые детали процессов производства различных немыльных загустителей.

Производство смазок, загущенных соединениями азота

В качестве загустителя при производстве консистентных смазок используют анилид стеариновой кислоты. В некоторые смазки, кроме этого загустителя, вводят металлические мыла. Во всех случаях твердый загуститель растворяют в масле при достаточно низких температурах.

Загуститель, обычно выпускаемый в виде комков, смешивают с маслом при нагревании. При температуре между 95 и 115° анилид растворяется в масле. После этого смесь резко охлаждают на специальном барабане, подобном тому, который применяется для охлаждения лярда. Снимаемую с барабана смазку пропускают через гомогенизатор, фильтруют и упаковывают.

Аналогичными методами изготовляют смазки, загущаемые амидами или производными этаноламинов.

Производство фталоцианиновых смазок

По данным исследователей, разработавших консистентные смазки, загущенные фталоцианиновыми пигментами [20], процесс производства этих смазок состоит из четырех стадий:

1) пигмент нагревают для удаления воды и следов термически нестабильных примесей;

2) сухой пигмент интенсивно перемешивают со смазочной жидкостью до образования пластической пасты;

3) пасту пропускают через перетирочную машину до исчезновения зернистости и приобретения гладкой, блестящей текстуры;

4) перетертый продукт выдерживают в течение 2 час. при 110°.

Производство бентонитовых смазок

Органофильные бентонитовые загустители выпускаются в порошкообразном виде. Частицы порошка имеют форму мелких пластинок. При загущении смазочных жидкостей необходимо добиться полного смачивания этих пластинок таким образом, чтобы каждая из них со всех сторон была окружена адсорбированным слоем масла.

Первая ступень изготовления смазок в большинстве случаев заключается в смешении порошка загустителя с равным количеством масла. Иногда используют все масло, необходимое для приготовления смазки. Процесс смешения совмещается с растиранием смеси загустителя и масла при пропускании ее через вальцовые перетирочные машины, подобные тем, которые применяются для перетирания красок. Производительность такого оборудования невелика, поэтому на большинстве заводов смешение порошка загустителя с маслом проводят в специальном резервуаре для пасты или в котле для варки смазки. Если к загустителю вначале добавить только часть масла, опасность образования сухих комков загустителя в масле уменьшается.

После получения густой пасты ее смешивают с остатком масла и одновременно добавляют к ней полярные диспергирующие добавки. Полученную смесь тщательно перемешивают и пропускают через перетирочную машину. Готовая смазка фильтруется и деаэрируется. Более подробно процесс производства бентонитовых смазок описан в гл. 17.

Производство смазок на глиняных загустителях

Было исследовано применение в качестве загустителей консистентных смазок, помимо продуктов обработки бентонитовых глин, и других загущающих веществ, получаемых из глин. Процессы производства консистентных смазок на этих загустителях аналогичны только что рассмотренному.

Имеются указания на то, что при применении для загущения смазочных масел коллоидального аттапульгита желательно, чтобы одновременно с адсорбцией на поверхности глины поверхностно-активных веществ удалялась влага из глины. Возможно, что перемешивание смазки под давлением с последующим резким снижением давления даст желательные результаты.

Производство смазок, загущенных газовой сажей

Газовая сажа, применяемая в качестве загущающего агента, диспергируется в смазочных жидкостях механически. Для получения некоторых сажевых смазок применяется простое смешение компонентов смазки. Более качественные смазки получают растиранием сажи с маслом. Перетирание можно проводить при нормальных температурах. Желательно вначале приготовить концентраты сажи в масле, после чего к ним добавлять нужные количества жидкости. Для смешения масляных концентратов сажи с маслами могут использоваться любые методы.

Производство силикагелевых смазок

В результате перемешивания сухого силикагеля со смазочными жидкостями получают продукт, имеющий вид смазки с матовой поверхностью. При перетирании текстура смазки изменяется, ее поверхность приобретает

блеск. Это связано, вероятно, со смачиванием сухих поверхностей частиц силикагеля, что облегчает их агрегирование. Как указано ниже, к силикагелевым смазкам часто добавляют некоторые присадки или подвергают их химической обработке для повышения водоупорности.

Нередко для производства консистентных смазок используют гидратированный силикагель. В таких случаях технологическим процессом должна предусматриваться замена воды другим растворителем, который в свою очередь замещается смазочной жидкостью.

9. ПРОИЗВОДСТВО НАПОЛНИТЕЛЕЙ ДЛЯ СМАЗОК

Большинство твердых наполнителей входит в состав консистентных смазок в мелкораздробленном виде. Процесс введения наполнителей сводится к их смешению и перетиранию со смазкой. Частицы наполнителя могут предварительно диспергироваться в виде концентрированной масляной суспензии.

Некоторые наполнители до введения в смазку предварительно смачивают маслом, что снижает пылеобразование.

10. ГОМОГЕНИЗАЦИЯ КАК ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ПРОИЗВОДСТВА СМАЗОК

Гомогенизация как стадия производства различных консистентных смазок уже упоминалась выше. Этот процесс приобретает все возрастающее значение и поэтому заслуживает специального рассмотрения. Ниже перечислены некоторые причины, обусловливающие все большее применение перетирочных машин в производстве консистентных смазок.

В полунепрерывных процессах производства смазок перетирочные установки успешно используются для предварительной гомогенизации мыльно-масляной суспензии или для перетирания готовых смазок.

Появление многофункциональных консистентных смазок расширило использование перетирочного оборудования. Некоторые исследователи считают, что многофункциональные смазки должны подвергаться достаточной механической обработке в процессе изготовления для повышения механической стабильности в условиях эксплуатации. В результате перетирания снижается вязкость этих смазок, что дает возможность применять их в централизованных системах смазки. В некоторых случаях при перетирании довольно вязких смазок удавалось добиться улучшения их механической стабильности и снижения вязкости.

Растирание является в настоящее время основным методом диспергирования некоторых немыльных загущающих агентов (например, производных глин) в маслах. Установлено, что растирание приводит к повышению эффективности загустителя в некоторых консистентных смазках. Так, после пропускания через перетирочную машину натриевой консистентной смазки с пенетрацией 295 последняя снизилась на 40 единиц.

Применение перетирочных машин для дальнейшего диспергирования мыл в производстве консистентных смазок известно давно. Кауфман [34] еще 7 июня 1935 г. указывал на целесообразность обработки таких продуктов в коллоидной мельнице. Известно, что при пропускании консистентных смазок через перетирочные жернова они размягчаются. Напротив, пропускание натриевых консистентных смазок в тонком слое между вращающимися с высокой скоростью дисками приводит к загустеванию смазки.

В установке, схема которой показана на рис. 44, консистентную смазку прокачивают через перетирочную машину *1* с помощью насоса *2*. Для облегчения продавливания смазки ее предварительно нагревают. Обычно достаточно однократного пропускания через перетирочную машину. При необходимости практикуется рециркуляция смазки из резервуара *5* насосом *4*. Мощность рассмотренной перетирочной машины (стальные диски

диаметром 15 *см*, вращающиеся в противоположных направлениях со скоростью 3500 *об/мин*) равна 3 *л. с.* Современные перетирочные машины, устанавливаемые на заводах консистентных смазок, имеют значительно большую мощность.

В табл. 43 представлены данные, иллюстрирующие снижение пенетрации трех консистентных смазок после описанной выше обработки.

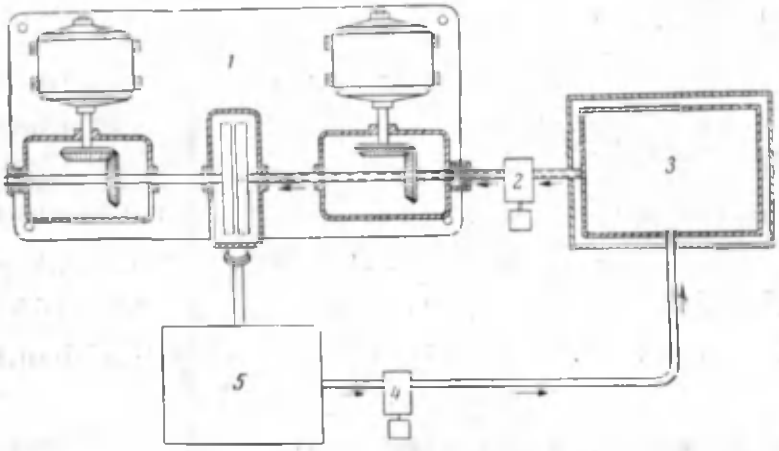


Рис. 44. Схема установки для механической обработки натриевых консистентных смазок [34].

1 — коллоидная мельница; *2* и *4* — насосы; *3* — подогреватель с паровым обогревом; *5* — резервуар для гомогенизированной смазки.

Таблица 43

Изменение пенетрации натриевых консистентных смазок после перетирания [34].

Содержание мыла, %	Вязкость масла, *сст*	Пенетрация	
		до перетирания	после перетирания
4,0	39,7—41,9 при 98,9°	438	352
10,0	34,2—36,4 при 98,9°	340	238
14,0	38,6 при 37,8°	280	229

Нельзя ожидать, чтобы перетирание консистентных смазок различного состава приводило к одинаково положительным результатам. На одном заводе было установлено, что в результате перетирания повышается температура потери пластичности консистентных смазок, содержащих ацетаты кальция, лития и натрия. В случае же обычных кальциевых консистентных смазок наблюдается их размягчение и снижение температуры потери пластичности. Указанное явление не имеет общего характера. Так, например, было замечено, что некоторые кальциевые смазки для шасси при заправке их в узел трения при помощи солидолонагнетателя высокого давления упрочняются.

Изменение консистенции при перетирании смазок может быть проиллюстрировано на примере натриевой смазки, которая имела пенетрацию до перетирания 285, а после — 245. Следует указать, что механическая стабильность смазки после обработки уменьшилась.

11. ДЕАЭРАЦИЯ И ОБЕЗВОЖИВАНИЕ СМАЗОК

Выше уже говорилось об удалении из смазок пузырьков воздуха, однако этот процесс следует рассмотреть отдельно, поскольку он представляет особую стадию производства смазок, связанную обычно с их обезвоживанием.

В каждом случае существует практический предел деаэрации смазки. Успешное проведение процесса удаления воздуха зависит как от консистенции смазки, так и от вязкости масла, содержащегося в ней. Фрезер [21] при описании вакуумной установки для удаления воздуха указывает, что смазка, пенетрация которой не превышает 250, должна поступать в резервуар с очень небольшой скоростью и выдерживаться в вакууме в течение 12 час. Имеются сведения также о том, что при повышении вязкости масла сверх 20 *сст* при 100° скорость процесса удаления воздуха снижается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Auld S. J. M., Davies H. M. and Ellis E. C. Proc. 3rd World Petroleum Congress, vol. 7, 335, 1951.
2. Bailey Grant C. and Whitney Wm. B. U. S. Pat. 2598154, may 27, 1952.
3. Baker Peter J. and Joyner N. T. Paper NLGI Annual Meeting, oct. 1952.
4. Beerbower Alan and Zimmer J. C. U. S. Pat. 2372052, march 20, 1947.
5. Beerbower Alan and Zimmer J. C. U. S. Pat. 2374913, may 1, 1945.
6. Beerbower Alan and Zimmer J. C. U. S. Pat. 2431453, nov. 25, 1947.
7. Beerbower Alan and Morway Arnold J. U. S. Pat. 2434539, jan. 13, 1948.
8. Beerbower Alan and Zimmer J. C. U. S. Pat. 2459483.
9. Bell James A. U. S. Pat. 2444720, july 6, 1948.
10. Bloomsburg H. E. and Beerbower Alan. Inst. Spokesman, **13**, No. 11, 11, 1950; Intern. Chem. Eng. & Process Industries, **31**, 125-9, 1950.
11. Bondi Arnold A. U. S. Pat. 2527789, oct. 31, 1950.
12. Bondi Arnold A. U. S. Pat. 2445935, july 27, 1948.
13. Boner C. J. U. S. Pat. 2267148, dec. 23, 1941.
14. Brunstrum Lawrence C. U. S. Pat. 2255278, sept. 9, 1941.
15. Buford Manville T. U. S. Pat. 2189661, feb. 6, 1940.
16. Calkins Austin E. U. S. Pat. 2318668, may 11, 1943.
17. Calkins Austin E. U. S. Pat. 2332202, oct. 19, 1943.
18. Cornell Machine Co. Bulletin 201, 1948.
19. Fisher H. M. and Mayer H. C. Jr. Foote Prints, **19**, No. 1, and 2,9—12, 1948.
20. Fitzsimmons Vincent G., Merker Robert L. and Singleterry. Curtis R. Ind. Eng. Chem., **44**, 556—63, 1952.
21. Fraser Harold M. U. S. Pat. 2257945, oct. 7, 1941.
22. Gallay Wilfred and Puddington Ira E. Can. J. Research, 22B, 76, 1944; U. S. Pat. 2394907, feb. 12, 1946.
23. Greenlee C. O. U. S. Pat. 2083015, june 8, 1937.
24. Gurd Geo. W. and Sproule Lorne W. U. S. Pat. 2480647, aug. 30, 1949.
25. Hain George M. U. S. Pat. 2478917, aug. 16, 1949.
26. Heatherington C. R. U. S. Pat. 2461276, feb. 8, 1949.
27. Houlton H. G., Sutton M. and Bevarly. Inst. Spokesman, 10, No. 9, 1946.
28. Houlton H. G. U. S. Pat. 2417495, march 18, 1947.
29. Houlton H. G., Calkins A. E. and Beerbower A. Chem. Eng. Progress, **43**, 399—404, 1947.
30. Ittner Martin Hill. U. S. Pat. 2319405, may 18, 1943.
31. Jacobs Joseph J. Jr. Ind. Eng. Chem., **34**, 322, 1942.
31a. Johnson C. L. and Altshuler J. A. Inst. Spokesman, **11**, No. 11, 1948.
32. Kaufman Gus. U. S. Pat. 1971750, aug. 28, 1934.
33. Kaufman Gus U. S. Pat. 2084974, june 22, 1937.
34. Kaufman Gus. U. S. Pat. 2108672, feb. 15, 1938.
35. Klemgard E. N. Lubricating Greases: Their Manufacture and Use. New York, Reinhold Publishing Corp., 1937.
36. Kokatnur Vaman R. U. S. Pat. 1813454, july 7, 1931.
37. Lauer Carl E. U. S. Pat. 1912001, may 30, 1933.
38. Leyda Frank A. U. S. Pat. 2389523, nov. 20, 1945.
39. McCarthy Paul R. U. S. Pat. 2457582, dec. 28, 1948.
40. McKee Lames. U. S. Pat. 1530386, march 17, 1925.
41. McLennan Lester W. Inst. Spokesman, **8**, No. 1, 4—7, No. 2, 2—4, 1944.

42. Mc Lennan Lester W. U. S. Pat. 2417433, march 18, 1947.
43. Mc Lennan Lester W. U. S. Pat. 2417428—33.
44. Meyer H. C. Jr. Petroleum Engr., 22, 758—62, 1950.
45. Moore Robert J. and Saarni Walfrid. U. S. Pat. 2588556, march 11, 1952.
46. Morehouse Glen. Paper NLGI Annual Meeting, Chicago, 1951.
47. Morway Arnold J. and Zimmer John C. U. S. Pat. 2504717, apr. 18, 1950.
48. Nicholsen Richard and Formo Marvin W. J. Am. Oil Chemists'Soc., 26, 329—31, 1949.
49. O'Halloran Rosemary. U. S. Pat. 2588279, march 4, 1952.
50. Othmer and Jacobs. Ind. Eng. Chem., 32, 154, 1940.
51. Ott Thomas F., Clark Philip S. and Van Merter Claude H. U. S. Pat. 2033148, march 10, 1936; 2154383, apr. 11, 1939.
52. Smith E. L. J. Soc. Chem. Ind. (London), 58, 87—94, 1939.
53. Smith Herschel G., U. S. Pat. 2298317, oct. 13, 1942.
54. Sproule Lorne W. and Zimmer John C. U. S. Pat. 2394567, feb. 12, 1946.
55. Standard Oil Development Co., British Pat. 579847, aug. 19, 1946.
56. Van Grundy Morris C. and Scanlin Joseph R. U. S. Pat. 1599854, sept. 14, 1926.
57. Woods Harold A., Yates Wallace J., Klingen Leendert, and Barton Robert C. U. S. Pat. 2470965, may 24, 1949.
58. Zimmer John C. U. S. Pat. 2383904, aug. 28, 1945.
59. Zimmer John C. and Morway Arnold J. U. S. Pat. 2383906, aug. 28, 1945.

ГЛАВА 6

ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Два наиболее распространенных метода изготовления консистентных смазок — периодический и непрерывный — включают ряд однотипных операций. Поэтому технологическое оборудование для этих процессов имеет много общего. Процесс производства смазок включает следующие операции.

1. Хранение и транспортировка сырья.
2. Дозирование компонентов.
3. Омыление, состоящее из операций: а) смешения компонентов; б) нагревания смеси. Этот процесс при работе на готовых мылах или при применении немыльных загустителей исключается.
4. Диспергирование загустителя в смазочной жидкости. Если в качестве загустителя используется мыло, приготовляемое в процессе варки смазки (стадия 3), то дисперсная система может образовываться в момент получения мыла. Обычно для диспергирования требуются дополнительный нагрев, перемешивание и иногда механическая обработка.
5. Обезвоживание, которое может совмещаться со стадией омыления или с любой другой стадией производства смазки. В некоторых случаях вода окончательно удаляется при вакуумной обработке готовой смазки. При использовании загустителей, содержащих лишь следы влаги, эта стадия исключается.
6. Охлаждение мыльных дисперсных систем, которое может производиться при перемешивании или в покое. В случае механического диспергирования загустителя эта стадия исключается.
7. Механическая обработка (перетирание). При применении некоторых загустителей эта стадия непосредственно следует за второй стадией процесса изготовления смазки. Таким образом обрабатывается только часть мыльных консистентных смазок.
8. Удаление из смазки воздуха, паров или газов (деаэрация). Такой обработке подвергаются только некоторые консистентные смазки. При деаэрации происходит некоторое обезвоживание смазки.
9. Расфасовка и хранение готовых смазок.

В заключение укажем, что в большинстве случаев сырье и полупродукты в процессе варки смазок перекачиваются с одной установки на другую насосами по трубопроводам или в некоторых случаях поступают самотеком.

Конструирование и усовершенствование оборудования для производства консистентных смазок все еще основывается на эмпирических данных. В настоящее время имеется тенденция использовать при создании новых конструкций научные данные. Многие образцы используемого оборудования заимствованы из других отраслей промышленности.

Применительно к технологическому оборудованию для варки смазок могут быть сделаны следующие общие рекомендации.

1. Слэдует использовать сварные трубопроводы с возможно большими радиусами закруглений в местах изгиба.

2. Аппаратура, в которой осуществляются подогрев и обработка горячих компонентов, должна быть хорошо изолирована.

3. Каждый агрегат должен иметь индивидуальный привод.

4. Материалы должны передниг<-----^ ^ гаться сверху вниз: от сырьевых резервуаров к месту отгрузки или хранения готовых смазок.

Простейшая технологическая схема f -----___ процесса варки смазок, представленная на рис. 45, я, не применима ко всем типам консистентных смазок. В тех случаях, когда в одном котле может осуществляться несколько стадий производства консистентных смазок, требуется наличие минимального количества оборудования. Различное дополнительное оборудование, представленное на рис. 45, т. е. холодильник, неретирочная машина или деаэратор, может быть включено в технологическую схему процесса.

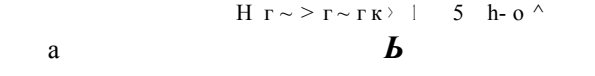


Рис. 45. Технологические схемы процессов производства консистентных смазок.

а — с омылением жира, диспергированием мыла и охлаждением смазки в одной емкости.
1 — загрузка сырья; 2 — варочный котел; *3* — слив готовой смазки;
б — современная технологическая схема.
1 — варочный котел-автоклав; 2 — емкости для диспергирования мыла и охлаждения смазок; *3* — холодильник; *4* — установка для механической обработки смазки; *5* — деаэратор; *0* — с ; ї о о а е ‰ о

На рис. 45. *6* представлена технологическая схема процесса, которая характеризуется не только большой производительностью оборудования, но и более разнообразным ассортиментом изготовляемых смазок.

2. ХРАНЕНИЕ И ТРАНСПОРТИРОВКА СЫРЬЯ

На большинстве заводов, производящих консистентные смазки, масло составляет от 85 до 90% общего веса сырья. Жиры и жирные кислоты по количеству занимают следующее место. Остальные материалы расходуются в небольших количествах. Чаще всего они хранятся в той же таре, в которой поступают на завод. Для хранения сырьевых материалов используются как резервуары, так и складские помещения. В резервуарах хранятся жидкие смазочные материалы и некоторые жировые продукты, в складских помещениях — разнообразные материалы, упакованные в мешки, картонную тару и бочки. Жидкая каустическая сода и некоторые присадки, поступающие на завод в железнодорожных цистернах, могут храниться в резервуарах. Рекомендации по хранению и транспортировке некоторых компонентов смазок рассмотрены ниже.

3. ХРАНЕНИЕ И ТРАНСПОРТИРОВКА МАСЕЛ

Масла на заводах консистентных смазок хранятся так же, как и на нефтеперерабатывающих заводах. На большинстве заводов для хранения масел применяют вертикальные резервуары. Горизонтальные резервуары одинаковой емкости занимают большую площадь и более дороги. Обычно на заводах консистентных смазок используют резервуары емкостью около 40 *m* Во многих случаях используют резервуары емкостью 1000 *m* Зависимости между мощностью завода и рекомендуемой емкостью резервуаров для храпения масел не существует. Емкость резервуарного парка зависит от расположения завода и ассортимента выпускаемой продукции. Так, на заводе консистентных смазок, расположенном па территории нефте-

перерабатывающего завода, требующаяся емкость хранилищ для масла будет меньше, чем на заводе, который зависит от подвоза масла в период навигации. В последнем случае емкость хранилищ должна обеспечивать потребность завода в течение нескольких месяцев. Одним из факторов, определяющих емкость хранилищ, является разнообразие ассортимента применяемых масел.

На заводах, расположенных в южной климатической зоне, масла хранятся в наземных резервуарах. В местностях, где температура падает ниже нуля, для хранения высоковязких и высокозастывающих масел используются закрытые хранилища. На одном заводе для хранения цилиндровых масел, брайтстоков и другого сырья было построено теплое помещение со стенками из бетонных блоков; температура в нем поддерживается на уровне 00°. Резервуары, расположенные на открытом воздухе, оборудуются подогревателями. Поскольку многие из масел используются периодически, часто предусматривают нагрев только той части хранящегося масла, которая будет забираться из резервуара, вместо того чтобы подогревать все его содержимое.

Вязкость масел (даже имеющих низкую температуру застывания) при понижении температуры сильно повышается, и нх перекачка сопряжена со значительными трудностями. Установлено, что при температурах ниже нуля масла вязкостью больше 30 *сст* при 37,8° перед перекачкой должны подогреваться. Этого правила приходится придерживаться, несмотря на то, что температура застывания масла вязкостью 30 *сст* составляет обычно —30°. В табл. 44 показаны величины перепада давления в трубопроводе диаметром 50 *мм* и длиной 30,5 *м* при перекачке брантстока 150 D (расход 75 *л/мин)* при различных температурах. Эти данные говорят о невозможности перекачки вязких продуктов по трубопроводам при низких температурах.

Таблица 44

Перепад давления в трубопроводе при перекачке брантстока 150D

Температура, °С	Вязкость масла, *сст*	Перепад давления, *кГ/см2*
—18	440 000	1075
—7	88 000	240
0	45 000	105
10	8800	24
37,8	814	2,2
98,9	35,3	0,1

На некоторых заводах для продувки трубопроводов после прокачки масел или жиров применяют сжатый воздух. Воздух подается по *\2,1-мм* воздушному трубопроводу, снабженному обратным клапаном в месте присоединения его к маслопроводу. Давление воздуха обычно равняется 5,5 *кГ/см2.* При таком способе можно не применять паровой обогрев труб.

Трубопроводы, используемые для перекачки масел, жиров и консистентных смазок, как правило, имеют паровой обогрев. Это особенно необходимо при перекачке продуктов на значительное расстояние. Меллой [25] предложил подогревать внешнюю поверхность труб с помощью электрического нагревательного кабеля, заключенного в кожух. Нужная температура регулируется термостатом, датчик которого расположен вблизи конца трубопровода. Трубопровод и нагревательный кабель должны быть покрыты обычным изоляционным материалом.

Для той же цели применяют медные трубопроводы диаметром 6,4 или 12,7 *мм,* прокладывающиеся рядом с основным трубопроводом и нагреваемые паром низкого давления. Продуктопровод и медный паропровод заключают в общий изолированный кожух.

используют двухдюймовые трубопроводы. Трубопроводы, не продуваемые после перекачки жира, целесообразно оборудовать средствами подогрева. Удовлетворительные результаты получаются при применении для этой цели медного трубопровода, через который пропускают пар низкого давления и который прокладывают рядом с продуктопроводом в общем с ним кожухе. Обогреваемые резервуары для жира на некоторых заводах оборудуют перемешиванием, для того чтобы не допускать выпадения фракций, плавящихся при высокой температуре. Резервуары для взвешивания, слив жира из которых происходит самотеком, оборудуют подогревом в донной части так, чтобы обеспечить полный слив резервуара. Если для жира и для жирных кислот используется один и тот же взвешиваемый резервуар, то он должен быть изготовлен из нержавеющей стали. Резервуары для взвешивания с целью обеспечения точного взвешивания должны быть оборудованы легкоразъемными гибкими соединениями или муфтами.

Рассмотренное выше оборудование может быть использовано и при применении жирных кислот. Резервуары в этом случае должны быть изготовлены из нержавеющей стали типов 304, 316 или 347 или алюминиевого сплава типа 2S, 3S или 52S. Для хранения жирных кислот применяют и деревянные резервуары, однако они легко дают течь. Деревянные резервуары со свинцовым покрытием и нагревательными змеевиками из свинцовистого теллура при использовании их для хранения жирных кислот служат до 10 лет. Стальные резервуары со стеклянной облицовкой или с покрытиями из синтетической резины также могут быть использованы для этих целей.

Для обогрева резервуаров, в которых хранятся жирные кислоты, применяют погружные змеевиковые подогреватели. Лучшие результаты получаются при применении медных змеевиков, расположенных на внешней поверхности резервуара, обогреваемых паром низкого давления и покрытых магнезитовой изоляцией. При установке резервуара на 15- или 20-*см* двутавровые балки может быть применен другой метод подогрева. В этом случае змеевики могут быть размещены между балками, а резервуар частично покрыт изоляцией.

Трубопроводы, запорная арматура и насосы, применяемые для перекачки жирных кислот, должны быть изготовлены из нержавеющей стали. Поршневые насосы для перекачки жирных кислот должны быть оборудованы бронзовыми патрубками. Применяются также насосы из дурайрона (кремнистой стали), однако необходимо учитывать хрупкость этого сплава.

5. ХРАНЕНИЕ И ТРАНСПОРТИРОВКА КАУСТИЧЕСКОЙ СОДЫ

Раствор твердой каустической соды может быть приготовлен в обычном стальном резервуаре. Для этого твердые лепешки каустической соды помещают на решетку, расположенную на небольшом расстоянии от днища резервуара. В резервуаре для ускорения растворения каустической соды при помощи центробежного насоса обеспечивается циркуляция воды.

Раствор чешуйчатой каустической соды может быть получен аналогичным образом при засыпке продукта через люк в верхней части резервуара. Ввиду того, что скорость растворения чешуек значительно больше скорости растворения твердого каустика, для полного растворения достаточно менее продолжительное механическое перемешивание. Одновременная засыпка больших количеств чешуйчатого каустика может вызвать нагрев воды выше температуры кипения и выбросы раствора из резервуара.

При работе с каустической содой или ее растворами рабочие должны быть снабжены хлопчатобумажной спецодеждой и иметь защитные перчатки и очки. При случайном попадании каустика на тело пораженная поверхность должна быть промыта сильной струей воды. С целью нейтрализации остатков каустика для промывки может применяться также трехпроцент-

ный раствор уксусной или лимонной кислоты. В случае попадания раствора каустической соды в глаза они должны быть промыты однопроцентным раствором борной или лимонной кислоты с помощью глазной чашки. В этом случае необходимо обратиться к врачу.

Раствор каустической соды может перекачиваться насосами и сливаться из резервуаров самотеком или под давлением воздуха. Наиболее распространенным методом транспортировки растворов каустической соды является перекачка насосами по трубопроводам. Поскольку температура застывания этого раствора равна 12,2°, нельзя допускать охлаждения раствора при перекачке и хранении ниже этой температуры. Обычно для хранения и перекачки каустической соды этого сорта применяют стальные резервуары и оборудование. Если температура раствора не превышает 60°, могут применяться стальные сварные резервуары. При более высоких температурах целесообразно использовать клепаные резервуары.

Поскольку 74%-ная жидкая каустическая сода замерзает при 62,6°, необходимо принимать специальные меры для подогрева раствора каустика такой концентрации. Вследствие высокой температуры застывания концентрированных растворов практикуется разбавление их перед закладкой на хранение до 50%-ной крепости или ниже. Разбавление раствора каустической соды сопряжено с рядом трудностей. Выделяющееся при разбавлении растворов тепло может настолько повысить температуру раствора, что это будет сопряжено с опасностью разрушения стального резервуара. При использовании оборудования, покрытого слоем никеля, опасность коррозии отсутствует. Перед закладкой на хранение целесообразно охлаждать разбавленные растворы каустика до 65° или ниже. Можно также смешивать холодные растворы разбавленной каустической соды со свежеразбавленными горячими растворами. После перекачки растворов каустической соды любой концентрации трубопроводы и насосы должны либо продуваться сжатым воздухом, либо промываться разбавленным раствором каустической соды.

Для перекачки растворов каустической соды могут применяться стандартные стальные трубопроводы. Желательно, чтобы они были оборудованы фланцевыми соединениями, так как муфтовые соединения в условиях эксплуатации дают течь. В качестве прокладок следует использовать асбест, выдерживающий действие растворов горячего каустика. Если трубопроводы работают при температуре наружного воздуха, которая может быть ниже температуры замерзания раствора, они оборудуются паровым обогревом. В качестве арматуры рекомендуется применять стальные запорные краны, а при высоких температурах — железоникелевые краны. При работе с растворами каустической соды нельзя применять латунные или бронзовые фитинги. Запорная арматура должна быть изготовлена из стали или из стали, покрытой монель-металлом, никелем или сплавом этих металлов. В случае перекачки растворов каустика удовлетворительные результаты получаются при применении стальных центробежных насосов с улучшенными сальниковыми уплотнениями и графито-асбестовыми прокладками. При высоких температурах целесообразна замена стальных валов насоса валами из никеля или монель-металла.

6. ХРАНЕНИЕ И ТРАНСПОРТИРОВКА СЫРЬЯ, УПАКОВАННОГО В МЕЛКУЮ ТАРУ

На заводы консистентных смазок отдельные виды сырья поступают на грузовиках или вагонетках в мешках, бочках, картонной таре или стеклянных бутылях. На некоторых новейших заводах затаренные материалы хранят на верхних этажах завода. Сыпучие материалы обычно выгружают из мешков и картонной тары непосредственно в котлы. Гораздо целесообразнее такие материалы загружать в дозирующий бункер, установленный на под-

весных весах и движущийся по монорельсу, из которого затем подавать в варочные котлы.

Наполнители обычно загружают в котлы перед окончанием варки смазки одним из указанных выше способов. Поскольку засыпка наполнителей связана с образованием значительного количества пыли, на некоторых заводах предварительно готовят пасту из масла и таких материалов, как графит. При использовании товарных масляных препаратов графита пылеобразование полностью исключается.

Загрузка в емкость готовых мыл, например, стеарата алюминия, также связана со значительным пылеобразованием. Пыль является источником загрязнения других продуктов, кроме того, воздушно-пылевые смеси огне- или взрывоопасны. Поэтому следует принимать все меры для снижения образования пыли. Пылеобразование может быть значительно уменьшено за счет герметизации открытых котлов и поддержания в них небольшого вакуума.

Следует всячески избегать получения материалов, упакованных в бочки. Затраты труда, связанные с приемом жира или жирных кислот, упакованных в бочки, значительно повышаются. Материалы из бочек извлекаются в так называемом «горячем цеху», который представляет изолированную комнату, нагреваемую паровыми змеевиками и имеющую размеры, достаточные для размещения от 6 до 12 бочек. Бочки с жиром или жирными кислотами оставляют в таком помещении на ночь для расплавления их содержимого. С целью более быстрого расплавления жира используют обогреваемые паром змеевики, опускаемые в бочку после снятия с нее днища. Такие змеевики имеют диаметр от 30 до 40 *см* и высоту 76 *см*. Извлечение из бочек материала методом расплавления широко применяют при переработке большого количества сырья. Наряду с этим для извлечения жира можно опрокидывать наполненные бочки над паровым змеевиком, с тем, чтобы расплавленный материал стекал в колодец, из которого он может быть откачан насосом. Этот метод также оказался удобным.

7. ДОЗИРОВКА СЫРЬЯ

Практически все материалы, использующиеся для изготовления консистентных смазок, за исключением смазочных масел, дозируют по весу. Как было упомянуто ранее, на некоторых заводах имеются бункеры, в которые загружаются предварительно взвешенные компоненты, подаваемые затем в варочный котел. На других заводах имеются специальные резервуары для взвешивания жиров и растворов щелочи. Твердые материалы в небольших количествах взвешивают на обычных весах. На одном заводе для взвешивания раствора каустической соды используют емкость, подвешенную на монорельсе, что позволяет перемещать ее от одного резервуара к другому (рис. 46). Гашеную известь, гидроокись бария, гидрированные жиры и готовые мыла, поступающие на завод в стандартной упаковке по 20 — 45 *кг*, дозируют путем подсчета числа пакетов.

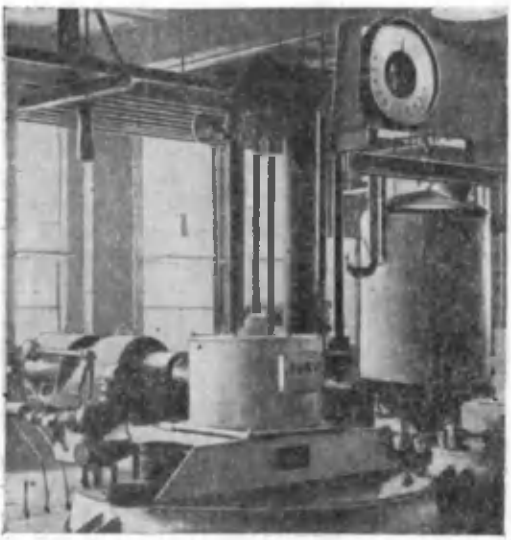


Рис. 46. Передвижной резервуар для взвешивания каустической соды.

Масла, применяемые при производстве консистентных смазок, дозируют по весу, на некоторых заводах пользуются объемными счетчиками-расходомерами. Измерение расхода масла счетчиками не является абсолютно точным. В ряде случаев необходимо вводить температурные поправки, хотя на большинстве заводов масла перекачивают при одной и той же температуре. Следует указать, что счетчики рассчитаны на определенное давление, не всегда соответствующее давлению масла в магистрали. Например, один счетчик был рассчитан на 10,5 *кГ/см*², в то время как давление перекачиваемого масла составляло 2,8 *кГ/см*². На одном из заводов расхождение между фактическим и замеренным расходом масла составляло от от 2 до 5%. Если масло содержит воздух, то перед счетчиком должен быть установлен клапан для его отделения. Такой воздухоотделитель малоэффективен при перекачке высоковязких масел.

Обычно масляные счетчики имеют суммирующее устройство, однако существуют счетчики и однократного действия. Счетчики градуируют в объемных единицах, однако при желании можно делать перевод в весовые единицы. Имеются счетчики, замыкающие электрическую цепь после протекания через счетчик определенного количества жидкости. После этого выключается масляный насос или маслопровод перекрывается соленоидным клапаном.

В установке непрерывного действия фирмы Esso Standard Continuous Process применяют дозирующие насосы, позволяющие регулировать скорость подачи как масла, так и мыльной основы в систему. Счетчики, устанавливаемые на трубопроводах, дают возможность контролировать равномерность подачи масла и мыльного концентрата.

8. ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ОМЫЛЕНИЯ ЖИРОВ

Оборудование для омыления жиров должно обеспечивать завершение реакции в течение минимально возможного времени. Основными факторами, влияющими на продолжительность реакции омыления, являются, по-видимому, температура, катализаторы, концентрация и условия смешения реагирующих компонентов. В процессе омыления должны обеспечиваться хорошая теплопередача и интенсивное перемешивание реагирующих компонентов.

Открытые котлы для периодического омыления жиров

Любой обогреваемый котел, оборудованный мешалкой, может быть использован для омыления жиров. Старые котлы, находящиеся еще в эксплуатации, имеют клепаную конструкцию. Они оборудованы мешалками, представляющими прямые плоские стержни шириной 6,5 или 7,5 *см*, укрепленные на валу через 45 *см*. Эти мешалки приводятся во вращение с помощью ременной передачи от общего трансмиссионного вала. В некоторых случаях применялись котлы с плоским днищем. Все современные котлы имеют конические или выпуклые днища.

Для нагрева котлов применяют различные источники тепла. В качестве топлива могут использоваться кокс, котельное топливо или газ. Наиболее распространен паровой обогрев. Давление пара обычно составляет 7—9 *кГ/см*². Все большее распространение получает обогрев котлов горячим маслом, циркулирующим через рубашку котла. На некоторых установках применяют теплоноситель Доутерм. В тех случаях, когда требуется получить температуру, значительно превышающую 150°, пользоваться паром для подогрева котлов нецелесообразно.

Рассматривалась также возможность подогрева котлов при производстве консистентных смазок электричеством. Клемгард [19] указывает, что стоимость нагрева 1900-*л* чугунного котла газом равна 7 центам, электричеством — 1,25 доллара. В то же время применение электроподогрева

уменьшает пожарную опасность. Харрод [15] указынает, что использование электроподогрева облегчает регулировку температуры котла, обеспечивает равномерный нагрев и снижает пожарную опасность. Варочная установка с электрообогревом показана на рис. 47. На переднем плане виден котел с нагревательными элементами перед нанесением изоляционного покрытия. К стенкам и днищу котлов емкостью от 300 до 8400 *л* прикрепляют плоские нагреватели. Максимальная температура нагрева в таких котлах достигает 205°.

Усовершенствованная конструкция парового обогрева варочных котлов разработана Смитом [28]. Он предлагает приварить к корпусу тонкостенного котла на значительной части его поверхности паровой змеевик. Котел вместе со змеевиком покрывают изоляцией.

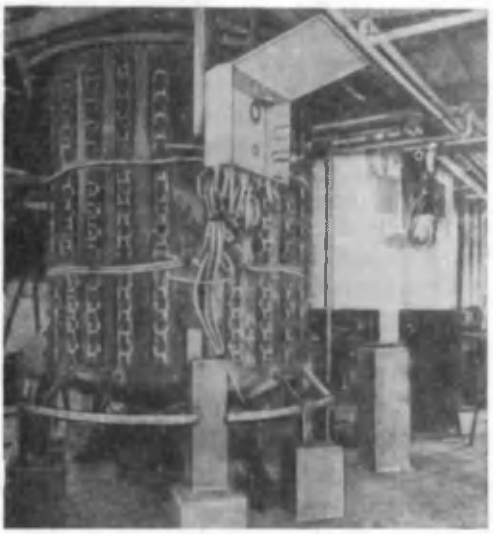


Рис. 47. Варочные котлы с электрическим обогревом.

И открытый и закрытый котлы могут быть оборудованы насосами, обеспечивающими циркуляцию содержимого котла через внешний теплообменник. Лауэр [20] использовал в качестве теплообменника змеевик, установленный в печи. При таком способе нагрева для смешения компонентов и завершения процесса варки можно было применять хорошо изолированный необогреваемый котел. Циркуляционный теплообменник может обслуживать несколько котлов, как это предусмотрено на установке непрерывного действия фирмы Esso (см. рис. 39).

Почти все новейшие открытые котлы с паровой рубашкой изготовляются из стали и имеют сварную конструкцию. Котлы сооружаются в соответствии с техническими требованиями ASME [1] и рассчитываются на давление 9—14 *кГ/см²*. Внутри котла наплывы на сварочных швах должны быть выровнены, для того чтобы скребки могли устанавливаться вблизи внутренних стенок корпуса котла. При производстве консистентных смазок могут использоваться стандартные котлы. Типичная конструкция котла, используемого для варки консистентных смазок, представлена в разрезе на рис. 48. Этот котел имеет диаметр 1,8 *м* и высоту цилиндрической части 2,1 *м*; емкость котла 7200 *л*. Для вращения мешалки используется мотор мощностью 40 *л. с.* Привод мешалки осуществляется через планетарный редуктор, который обеспечивает скорость вращения 22 и 11 *об/мин* для внутренних лопастей и 14 и 7 *об/мин* для внешних лопастей мешалки. Приведенный на рис. 48 котел снабжен паровой рубашкой, лишь частично охватывающей его поверхность; многие варочные котлы имеют рубашку, охватывающую всю поверхность. Котел отвечает техническим условиям ASME и рассчитан на давление пара 14 *кГ/см²*. На выходе из котла установлен предохранительный клапан. Варочные котлы могут различаться по емкости, однако указанное отношение диаметра к высоте обычно сохраняется. В очень больших котлах высота увеличивается в большей степени, чем диаметр, при этом длина лопастей мешалок не будет чрезмерно увеличиваться.

[1] Американское общество инженеров-механиков.

Редукторы привода мешалок, устанавливаемые на котлах для омыления, имеют различную конструкцию. На одном котле емкостью 8000 *л* установлен двухскоростной вертикальный мотор мощностью 50 *л. с.* На другом котле емкостью 9500 *л* между мотором 40 *л. с.* и мешалками установлена гидравлическая муфта для предотвращения разрушения мешалок и шестеренчатой передачи при чрезмерном повышении нагрузки в случае загустевания смазки. На котлах емкостью 4700 *л* используют трансмиссии грузовых автомобилей, которые размещают между приводными моторами мощностью 7,5 *л. с.*, находящимися наверху котла, и приводными валами мешалок. Это дает возможность применять четыре скорости перемешивания, в том числе и 55 *об/мин.*

Требуемая мощность для привода мешалки зависит от свойств получаемого мыла, количества минерального масла, вводимого во время омыления, присутствия других добавок и передаточного отношения редуктора, установленного между приводом и мешалками.

Механическая работа, затрачиваемая для приготовления мыльной основы путем омыления жиров, минимальна в случае кальциевых мыл. Далее следуют литиевые и натриевые мыла. Получение бариевых и стронциевых мыл сопряжено с максимальными затратами механической работы. При производстве этих смазок необходимая мощность мотора привода мешалки принимается равной 1,2 — 2,5 *л. с.* на каждые 45 *кг* жира, загружаемого в котел (передаточное отношение трансмиссии 1 : 50).

С производственной точки зрения выгодно иметь запас мощности для приводов мешалок, даже если это потребует некоторых дополнительных расходов.

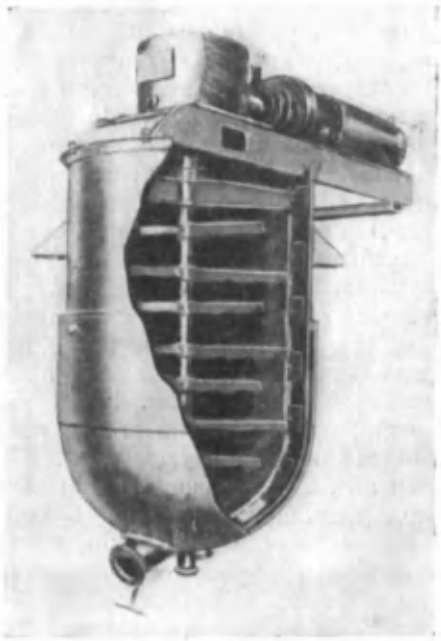


Рис. 48. Варочный котел с паровой рубашкой.

Выбор типа и размеров мешалок, устанавливаемых в котлах для омыления, в значительной мере основан на экспериментальных данных. Характер смешиваемого сырья в процессе варки смазок изменяется по-разному в зависимости от типа приготовляемого мыла и технологии омыления. Так, при получении кальциевого мыла из жира вначале в котле образуется полужидкая паста, которая в процессе омыления переходит в вязкую жидкость. При приготовлении натриевого мыла перерабатываемое сырье из жидкости превращается в волокнистую массу. В различных условиях указанные мыльные смеси могут иметь зернистый или пластичный вид. Это относится и к смесям мыл других оснований, применяющимся при производстве консистентных смазок.

Поскольку для омыления практически всегда используются только вертикальные котлы, вал мешалки располагается вертикально. Он, как правило, опирается на подшипники, устанавливаемые в нижней части котла. Иногда в средней части котла устанавливают промежуточные подшипники. Наиболее простая по конструкции мешалка представляет набор *плоских лопастей, прикрепленных болтами к валу* на расстоянии от 40 до 60 *см*. Такие лопасти изготовляются из стали и имеют размеры 7,6 × × 1,3 *см*. Лопасти устанавливают так, чтобы поток перемешиваемой ими массы направлялся вниз. Лучшее перемешивание достигается при приме-

нении мешалок со встречным движением лопастей. Поэтому на многих котлах в промежутках между вращающимися лопастями устанавливают стационарные скребки. В простейшем случае стационарные скребки привариваются к корпусу котла. Такие скребки располагают эксцентрично, с тем чтобы они не касались вала. Мешалки, обеспечивающие встречное движение лопастей, несколько сложнее по конструкции, но их применение, как правило, экономически оправдывается.

Размеры деталей мешалки зависят от мощности, потребляемой на перемешивание. Например, один котел для тяжелых условий работы был оборудован мешалкой с валом диаметром 15 *см*, к которому присоединены стальные лопасти размерами 10 × 2,5 *см*. Поскольку рассматриваемые нами котлы имеют выпуклые днища, нижняя лопасть может быть шире лопастей, расположенных выше. Зазор между выгнутой нижней лопастью и днищем котла составляет примерно 3 *мм*.

Смит [27] применительно к вертикальным котлам с отношением высоты котла к диаметру от 1,5 до 4 разработал новую конструкцию перемешивающего устройства. Вдоль оси котла устанавливают шнековую мешалку, перемещающую смесь снизу вверх. На периферии котла располагают лопастную мешалку, причем лопасти устанавливают так, что они перемещают смесь сверху вниз. Концы лопастей снабжены гибкими металлическими скребками.

Мак Ки и сотрудники [22] для варки консистентных смазок применяли горизонтальный котел с винтовой мешалкой.

На некоторых заводах в прошлом котлы оборудовались шнековыми мешалками. Такая мешалка представляет реверсивный шнек, установленный вдоль оси котла. Шнек имеет диаметр, равный половине диаметра котла; он устанавливается в кожухе, открытом как снизу, так и сверху. Перемешивание осуществляется путем перемещения смеси шнеком вдоль оси котла снизу вверх. По выходе из верхнего конца кожуха шнека смесь под действием собственного веса опускается вниз в промежутке между стенками котла и кожухом шнека.

Котлы для приготовления мыльной основы иногда оборудуют насосами и циркуляционными трубопроводами. Такое оборудование можно с успехом использовать для интенсивного перемешивания реагирующих компонентов.

Укрепляемые на мешалках скребки, очищающие внутреннюю поверхность корпуса котла, не только обеспечивают лучшую теплопередачу и сокращают время реакции, но также улучшают перемешивание. Нагретая смесь жира, минерального масла и щелочи представляет собой обычную жидкость. При турбулентном перемешивании жидкости происходит интенсивный отвод тепла от стенок котла. Однако по мере омыления части жира или жирных кислот реакционная масса становится более вязкой и теплопередача ухудшается. Для предотвращения этого явления необходимо механически удалять образующуюся мыльную основу со стенок котла.

Хиггинс [18] установил, что при эксплуатации котлов, оборудованных мешалками с пружинными скребками, расход пара снижается примерно на одну треть. Влияние применения скребков на увеличение теплопередачи может быть проиллюстрировано следующим примером. Время нагрева смеси алюминиевого мыла и минерального масла от комнатной температуры до 135° при наличии скребков составляет 90 мин., а без них 449 мин. Точно так же консистентная смазка в котле с водяной рубашкой при наличии скребков охлаждается от 145° до 70° за 37 мин., а без них за 97 мин.

Особенно важно наличие скребков на мешалках при охлаждении консистентной смазки в котле. В противном случае смазка будет прилипать к стенкам котла и оставаться в виде твердых плохо диспергированных комков. Чаще всего скребки представляют плоские стержни, присоединенные к концам лопастей мешалки. В некоторых случаях скребки имеют форму угольников, укрепляемых на шарнире и снабженных пружиной,

прижимающей их к стенке котла. В других случаях применяют лопатки, также прижимаемые к стенке котла.

Для удаления из котлов паров и пыли они должны быть оборудованы вентиляционными устройствами. Над котлами устанавливают вытяжные кожухи из листового железа. Еще лучше применять кожухи, пригнанные к крышке котла и соединенные трубой со всасывающим вентилятором. Герметичные кожухи изготовляют из тонкой листовой стали и приваривают к крышке котла. Вентиляционные трубы имеют диаметр от 20 до 45 *см*. В крышке котла могут быть люки для загрузки сырья, отбора проб и наблюдения за процессом варки.

Если котел применяется для приготовления мыльной основы, он должен быть расположен на такой высоте, чтобы основа в другие котлы перетекала под действием собственного веса. Диаметр сливных труб равен обычно 10—20 *см*.

Котел для омыления оборудуется минимальным количеством контрольно-измерительных приборов. В рубашке котла должен быть установлен манометр, указывающий давление пара. Часто ввод пара в рубашку производится через редукционный клапан, что позволяет вести процесс варки при различных давлениях пара и соответственно при различных температурах. Большинство котлов, применяемых для омыления, оборудуется записывающими термометрами. Один записывающий прибор может обслуживать несколько котлов. В котлах устанавливаются термопары или другие датчики, передающие указания на этот прибор. Термопары должны располагаться так, чтобы они не мешали перемешиванию смазки; кроме того, они не должны покрываться коркой консистентной смазки или мыла, что ведет к ошибкам при отсчете температуры. Если термометр вводится в котел через рубашку, то необходимо исключить влияние температуры в рубашке на его показания. В некоторых случаях на лопастных скребках, расположенных вблизи дна котла, делают вырезы, допускающие размещение шарика термометра на стенке котла против этого выреза. В котлах, оборудованных лопастями, присоединенными к внутренней стенке, шарик термометра может быть жестко укреплен на этой неподвижной лопасти. В других случаях термопару вводят через отверстие в днище котла и устанавливают вблизи вала мешалки. При оборудовании котла циркуляционным насосом целесообразно устанавливать термопару в циркуляционном трубопроводе.

При производстве консистентных смазок для наблюдения за ходом процесса желательно оборудовать электродвигатель привода мешалки амперметром, что позволит контролировать мощность, потребляемую для перемешивания. Показания амперметра могут быть включены в технологическую инструкцию, предусматривающую необходимость изменять скорость перемешивания или добавления масла при чрезмерном повышении потребления тока.

На некоторых заводах предпочитают размещать большинство регулирующих и записывающих приборов на одном щите. Однако некоторые приборы лучше располагать вблизи соответствующих котлов.

Автоклавы для периодического омыления жиров

Автоклавы, применяемые для омыления жиров под давлением, во многом напоминают котлы, работающие при атмосферном давлении, и отличаются от них лишь меньшей вместимостью. Имеются автоклавы емкостью 1150—1900 *л*, рассчитанные на давление 10 *кГ/см*^{2}. Котлы большего размера, например, котлы открытого типа, могут быть переоборудованы в автоклавы путем установки на фланцах выпуклой крышки. Например, на одном заводе старый котел был переоборудован в автоклав, рассчитанный на давление 1,8 *кГ/см*^{2}.

Автоклавы редко применяют для проведения всего процесса варки консистентных смазок. Так как омыление жиров под давлением осуществляется значительно быстрее, чем в открытых котлах, то один автоклав может обеспечить мыльной основой два или больше открытых котлов. Во многих случаях автоклавы располагают над котлами, используемыми для

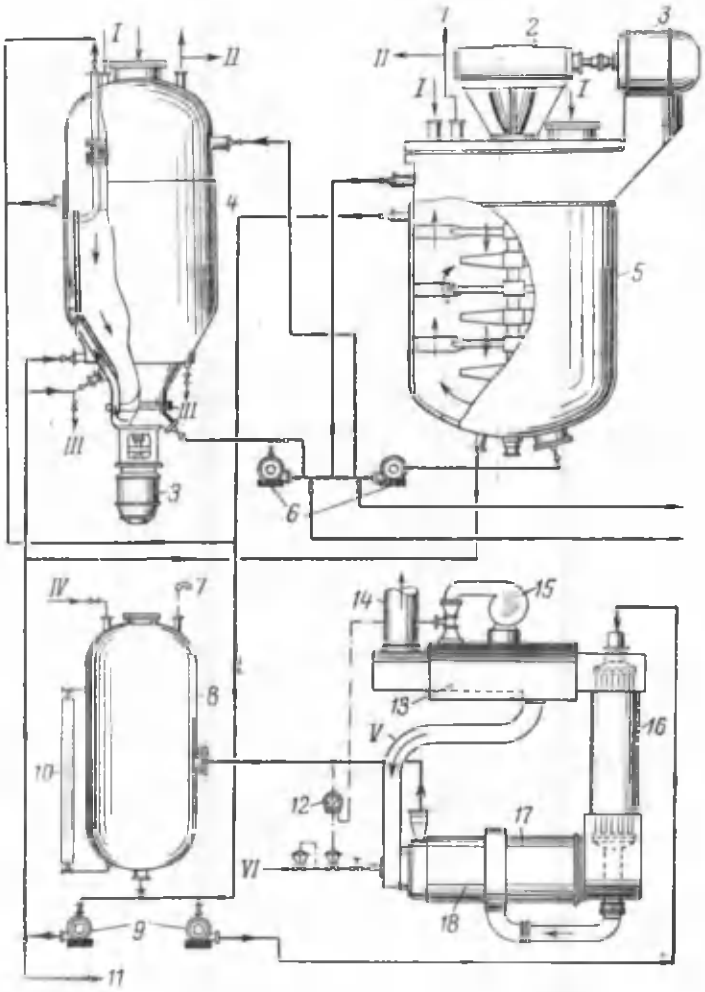


Рис. 49. Технологическая схема установки для производства консистентных смазок, предусматривающая использование котла-автоклава «Стратко».

1 — вентили для соединения с атмосферой; *2* — шестеренчатый редуктор; *3* — мотор; *4* — котел-автоклав «Стратко»; *5* — котел-мешалка; *6* — насосы; *7* — вентиль; *8* — масляный резервуар; *9* — насосы для горячего масла; *10* — мерная трубка; *11* — напорная труба насоса; *12* — самопишущий терморегулятор; *13* — подогреватель воздуха; *14* — дымовая труба; *15* — воздуходувка; *16* — секция конвекционных труб; *17* — маслоподогреватель; *18* — секция радиантных труб.

Линии: *I* — загрузка сырья; *II* — к вакуум-насосу; *III* — слив; *IV* — подача масла; *V* — горячий воздух; *VI* — топливо.

завершения процесса варки смазок, с тем чтобы мыльная основа сливалась из автоклава самотеком. На некоторых заводах один автоклав обеспечивает работу трех или четырех открытых котлов. Однако нет особых препятствий для проведения всего цикла получения консистентных смазок в автоклавах. Подобное использование автоклавов практикуется на некоторых заводах.

На нескольких заводах консистентных смазок используют смеситель «Стратко» — специальный автоклав. Этот автоклав обычно подогревается маслом, нагретым до 260° и циркулирующим через рубашку котла. Темпе-

ратура в котле поднимается до 190°, а давление до 5 *кГ/см²* менее чем за 30 мин. Этого времени достаточно для завершения процесса омыления. Конечно, в качестве теплоносителя может применяться не только масло. При температуре порядка 230—245° омыление может быть завершено в течение 10—15 мин.

Смеситель «Стратко» (рис. 49) обеспечивает не только быстрый нагрев, но и хорошее перемешивание реагирующих компонентов благодаря интенсивной циркуляции смеси компонентов через узкий зазор между двумя нагретыми поверхностями. Мешалку, расположенную на дне смесителя,

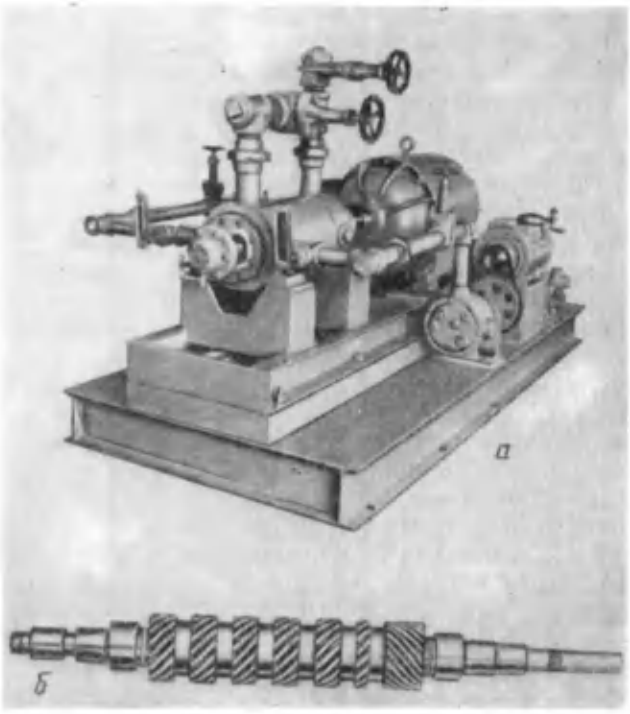


Рис. 50. *а* — «Турбинайзер» (гомогенизатор «Ланкастер»); *б* — ротор гомогенизатора «Ланкастер».

устанавливают непосредственно на валу электродвигателя или паровой турбины и она вращается со скоростью 1200 *об/мин*. В смесителе вместимостью 2700 *кг* номинальная скорость циркуляции равна 30 000 *л/мин*. Диаметр смесителя около 1,5 *м* и длина 3,4 *м*. Смесители «Стратко» имеют различную вместимость.

На установке непрерывного действия, разработанной нефтяной компанией Esso Standard Oil Company и описанной в различных статьях и патентах, омыление проводится в автоклавах с одинарными хорошо изолированными стенками. Смесь жира со щелочью и некоторым количеством смазочного масла циркулирует через теплообменник (трубчатый змеевик с паровым обогревом). При этом смесь подогревается до температуры 150—160° за 30—45 мин. В течение этого времени омыление завершается примерно на 99,5%. На установке три автоклава обслуживает один теплообменник [6, 9, 17]. При транспортировке сжатым воздухом мыльного концентрата из автоклавов в дозер давление в них поддерживается 7 *кГ/см²*.

Вспомогательное оборудование, используемое в автоклавах, мало отличается от оснастки открытых котлов, применяемых для варки смазок. На автоклавах устанавливают клапаны, регулирующие давление. Некото-

рые операторы устанавливают дополнительные клапаны для подачи пара, что дает возможность быстро повысить давление в автоклавах.

Современные автоклавы работают не только под давлением, но и под вакуумом, как это показано на рис. 49.

Установки для непрерывного омыления жиров

Для непрерывного омыления жира Лауэр [20] применял трубчатую печь. Реакция проводилась под давлением 28 *кГ/см*² при температуре 345°.

Установка для холодного омыления жира состоит из перетирочной машины со статором и желобчатым ротором, вращающимся со скоростью от 900 до 1500 *м/мин*. Процесс омыления в ней (по имеющимся данным) в результате интенсивного перемешивания компонентов — жира и щелочи— осуществляется немедленно.

Гомогенизаторы типа «Ланкастер», представленные на рис. 50, *а*, также рекомендуются для проведения процесса непрерывного омыления жира. Суспензии жира и щелочи в минеральном масле перед подачей в смеситель предварительно подогреваются.

Подача компонентов регулируется дозирующими насосами различной производительности. Ротор гомогенизатора «Ланкастер» представлен на рис. 50, *б*. В настоящее время выпускается улучшенная конструкция гомогенизатора «Ланкастер», известная под названием «Турбинайзер».

9. УСТАНОВКИ ДЛЯ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ЗАГУСТИТЕЛЕЙ

Агенты, применяемые для загущения смазочных жидкостей с целью получения консистентных смазок, могут быть подразделены на два класса: подверженные и не подверженные фазовым изменениям. Первые диспергируются химическими или термическими методами, вторые могут быть диспергированы в смазочных жидкостях механически. К первому классу загустителей относятся главным образом мыла. Следует сказать, что возможность эффективного механического диспергирования мыл в жидкостях еще не доказана. Возможно, при интенсивном механическом диспергировании, связанном с нагреванием загустителя, эта задача может быть разрешена.

10. УСТАНОВКИ ДЛЯ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ МЫЛ

Диспергирование мыла в смазочных жидкостях, обычно в минеральном масле, проводится на установках периодического и непрерывного действия. До настоящего времени периодические процессы более распространены, оборудование их менее сложно и они более надежны в эксплуатации. Вначале рассмотрим установки этого типа.

Конструкция котлов, пригодных для диспергирования мыла, описана в разделах, посвященных открытым котлам и автоклавам для омыления жира. Естественно, что такие котлы имеют большую вместимость, чем используемые только для омыления. Емкость котлов для завершения варки смазок равняется 3000, 5000, 10 000 и 16 000 *л*. Если не учитывать особых случаев, то наиболее целесообразно использовать большие котлы.

Большинство котлов для диспергирования мыла и завершения варки консистентных смазок оборудуется рубашкой с паровым обогревом. В некоторых случаях диспергирование мыла осуществляется не за счет внешнего подогрева, а за счет предварительного нагрева смазки на стадии омыления. В этом случае для завершения процесса варки можно использовать необогреваемые котлы.

Для диспергирования литиевых мыл требуется более высокая температура, чем в котлах с обычным паровым подогревом. В этих случаях применяют котлы с огневым обогревом и котлы с рубашкой, в которой циркулирует теплоноситель «Доутерм» или горячее масло.

Из-за того, что при диспергировании мыла и завершении варки консистентной смазки приходится перемешивать большие массы материала и при более низкой температуре, чем на стадии омыления, затраты энергии в первом случае выше. Мешалки на котлах емкостью 16 000 *л* сейчас приводятся в действие моторами мощностью 75 *л. с.* На проектируемых котлах этого же размера рекомендуется устанавливать моторы мощностью 100 *л. с.* Нельзя предложить точную формулу расчета затрат энергии на перемешивание смазки. Приближенно можно сказать, что на каждую тонну готовой смазки следует располагать мощностью 7 *л. с.*

Мешалки на котлах для диспергирования мыла должны иметь две или более скорости вращения. При наличии двухскоростных мешалок для различных стадий процесса изготовления смазок можно применять наиболее выгодную интенсивность перемешивания. Например, готовое мыло наиболее эффективно диспергируется в холодном масле при очень сильном перемешивании. При введении стабилизационной воды в кальциевые консистентные смазки также желательна повышенная скорость перемешивания. Максимальная скорость вращения мешалок котлов для диспергирования мыла составляет от 45 до 50 *об/мин*, а средняя скорость 25—30 *об/мин*. Мешалки двойного действия позволяют увеличить скорость введения масла в котел.

Привод мешалок в котлах для варки консистентных смазок осуществляется при помощи вертикальной передачи, а также шестеренчатой передачи под прямым углом.

Установки для непрерывного диспергирования мыла в смазочных жидкостях представляют своеобразные теплообменники, через которые прокачиваются компоненты смазки. Наиболее широкое применение для этой цели получила установка «Вотатор», используемая также и для охлаждения смазок. Если требуемая температура нагрева смеси мыла и масла не превышает 150°, то в качестве теплоносителя применяют пар. Когда требуется получить более высокую температуру, применяют теплоноситель «Доутерм».

11. НАСОСЫ

Для перекачки сырья и полупродуктов, а также для смешения компонентов консистентных смазок применяют шестеренчатые или ротационные насосы. Размеры трубопроводов и насосов зависят от производительности установки. Диаметр трубопроводов для котлов емкостью 2400 *л* должен быть не меньше 5 *см*, а для котлов емкостью 6400 *л* — 10 *см*. Насос с патрубком диаметром 5 *см* и производительностью 190 *л/мин* (на жидкостях) будет перекачивать 75—115 *л/мин* консистентной смазки. Такой насос приводится в действие мотором мощностью 5 *л. с.*; в то же время для привода насоса с патрубками диаметром 10 *см* требуется мотор мощностью 20 *л. с.*

Подробные сведения о ротационных насосах и основных условиях их применения приводятся в работе Монгона [23]. В ней указывается, что наибольшие трудности при эксплуатации насосов связаны с подачей к ним перекачиваемых материалов. Большинство ротационных насосов обеспечивает высоту всасывания от 125 до 380 *мм* рт. ст. Рекомендуется использовать насосы с наибольшей высотой всасывания и размещать их по возможности ближе к перекачиваемому материалу. Количество соединений и вентилей во всасывающем трубопроводе должно быть минимальным.

Большинство ротационных насосов рассчитано на давление не более 10 *кГ/см²*. Однако на одном заводе при перекачке консистентной смазки в насосе развивалось давление больше 20 *кГ/см²*. В связи с разрушением корпуса некоторых насосов пришлось установить насосы высокого давления. Ротационные насосы должны иметь кран для выпуска воздуха из напорной камеры, так как при наличии воздуха ухудшается всасывание.

По данным Барнетта [8], наибольшие затруднения при эксплуатации ротационных насосов связаны с тем, что некоторые насосы имеют недоста-

точные зазоры между ротором и корпусом. Для увеличения зазора, что обеспечивает надежную работу насосов для перекачки консистентных смазок, фирма «Викинг» выпускает насосы, диаметр ротора которых несколько меньше стандартного.

Установлено, что стоимость ремонта ротационных насосов, выраженная в процентах к их первоначальной стоимости, выше, чем центробежных и поршневых насосов. Один из насосов фирмы Ропер сконструирован так, что его вал выходит из строя раньше, чем другие движущиеся детали. Относительная легкость замены вала снижает расходы на ремонт насоса. Другое решение проблемы ремонта связано с использованием насосов, имеющих минимальное количество деталей. Эксплуатация насосов с цементированными шестернями дает лучшие результаты. Некоторые ротационные насосы могут перекачивать материалы, содержащие мелкие куски металла, без повреждения насоса. Большинство неполадок ротационных насосов связано с попаданием в консистентные смазки посторонних предметов, а не с износом деталей насосов. В то же время установка фильтра перед насосом затрудняет всасывание смазочного материала.

Неполадки, вызываемые чрезмерным увеличением давления на выходе из насоса, могут быть предотвращены за счет установки редукционных клапанов. В связи с тем, что редукционные клапаны обычно допускают некоторую рециркуляцию смазочного материала, происходит выделение тепла, и консистенция смазочного материала снижается. Для предотвращения этого явления клапаны необходимо отрегулировать так, чтобы рециркуляция была минимальной. Производительность паровых поршневых насосов, которые также применяют для перекачки консистентных смазок, при повышении давления на выходе падает.

На заводах консистентных смазок применяют различные насосы. Барнетт [8] считает, что ротационные насосы шестеренчатого, крыльчатого и винтового типов при перекачке смазок достаточно эффективны. Маллой [25] указывает, что для перекачки консистентных смазок с успехом могут применяться ротационные насосы с шестернями внутреннего зацепления, двухвинтовые, трехлопастные и шиберные насосы. Результаты испытаний указанных насосов на вязких смазочных маслах показывают, что их можно использовать для перекачки консистентных смазок.

На некоторых заводах насосы устанавливают на роликовые тележки. Их всасывающие и напорные патрубки оборудуют быстроразъемными муфтами и гибкими рукавами. Эти насосы можно перемещать от котла к котлу. Таким образом, один насос может обслуживать несколько котлов. В некоторых случаях для снижения времени одного цикла производства и увеличения надежности работы каждый котел оборудуется двумя насосами.

При производстве консистентных смазок насосы используют главным образом для перекачки и фильтрации сырья и полупродуктов, а затем для перекачки смазки на расфасовку в тару, однако они могут применяться и для других целей. На одном заводе горячие алюминиевые или литиевые смазки перекачивают из варочного котла в емкости для охлаждения, расположенные на расстоянии 45 *м*, по двухдюймовому неизолированному трубопроводу. После перекачки горячей смазки по трубопроводу его промывают 200 *л* масла.

Люэт [21] упоминает, что упаковочные цеха на некоторых заводах консистентных смазок расположены на значительном расстоянии от основных цехов. Часто значительные количества консистентных смазок перекачивают в хранилище, которое также может быть расположено на значительном расстоянии от технологического оборудования. В одном случае кальциевую консистентную смазку с пенетрацией 310—340, изготовленную на масле вязкостью 18,3 *сст* при 98,9°, перекачивали по двухдюймовому трубопроводу длиной 76 *м*.

12. УСТАНОВКИ ДЛЯ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ СМАЗОК

Установки для механической обработки смазок часто применяют при диспергировании мыла. Простейшее устройство этого рода представляет собой сетчатый фильтр. На одном заводе установлена серия фильтров с прогрессивно уменьшающимися размерами ячеек сетки от 10 до 60 меш. Хотя такие фильтры и диспергируют мыло, но их необходимо часто чистить. Ввиду того, что повышение однородности консистентной смазки при фильтрации достаточно трудоемкий процесс, в современной практике для этой цели часто применяют различные перетирочные машины. Как фильтры, так и перетирочные машины будут рассмотрены отдельно.

Фильтры для смазок

На большинстве заводов консистентных смазок минеральные масла, а также жиры и некоторые щелочи пропускают через фильтры для очистки от примесей. Через фильтры пропускают и готовые смазки. В настоящее время используют фильтры различной конструкции.

Консистентные смазки продавливаются через фильтры насосами. Некоторые фильтры грубой очистки могут устанавливаться на всасывающей линии насоса или перед перетирочными машинами для предотвращения попадания в них металлических частичек.

Для удаления из консистентных смазок посторонних примесей могут также применяться фильтрпрессы. Они достаточно эффективны, однако занимают много места и требуют для фильтрации длительного времени. Это заставило использовать для фильтрации смазок другие средства.

Применяемые фильтры частично изготовляются в мастерских заводов консистентных смазок. Следует отметить, что фильтры для смазок должны иметь большую площадь фильтрующего элемента, легко очищаться и допускать периодический или непрерывный осмотр.

Простейший фильтр для консистентных смазок описан Хейном [14]. Он состоит из винтового насоса, продавливающего смазку через тонкую стальную пластинку с просверленными в ней отверстиями. На эту пластинку со стороны насоса накладывается частая металлическая сетка. Желательно, чтобы общая площадь фильтрующей поверхности была больше площади поперечного сечения трубопровода, по которому подается смазка. При использовании трубопровода диаметром 5 *см* диаметр фильтра должен быть равен 7,5 *см*.

В качестве сетчатых фильтров используют отрезки труб диаметром 15 *см* и длиной 60 *см*. Сбоку к ним приваривают два трубопровода диаметром 5 *см* для подачи и выхода смазки. Фильтрующим элементом служит металлическая сетка, размещаемая внутри 15-*см* трубы. Один конец трубы закрыт наглухо, а другой снабжен винтовой крышкой для осмотра и смены фильтрующего элемента.

Гомогенизатор «Корнелл» оборудован фильтрами с двойными фильтрующими элементами, устанавливаемыми перед входом в него. Конструкция фильтров допускает удаление одного из элементов для очистки, в то время как другой будет работать. Клемгард [19, стр. 132] описывает фильтрующий элемент в виде цилиндра из сетки 60 меш площадью 0,4 $м^2$. Этот элемент очищался спиральным винтовым скребком, вращающимся со скоростью 8,75 *об/мин*. Фирма Сарко выпускает фильтры диаметром до 20 *см*. Фильтры устанавливают по отношению к потоку смазки под углом 45 или 90°. Их очищают спиральными скребками с ручным или механическим приводом. Загрязнения из фильтра удаляют через отверстия в днище за счет давления в маслопроводе.

Большинство из упомянутых фильтров применяют для удаления из смазки загрязнений или комков недиспергированного мыла. Наряду с этим фильтры используют также для перетирания, т. е. улучшения однородности

структуры консистентных смазок в процессе производства или при расфасовке. Ягл [30] упоминает о применении для этой цели сетчатых фильтров с сетками от 20 до 100 меш.

Применяемые в качестве фильтров проволочные сетки могут рваться. В результате до обнаружения повреждения фильтр перестанет задерживать загрязнения. Чтобы быстро обнаружить такие повреждения, надо контролировать перепад давления в фильтре. Более надежно, однако, использование фильтров другой конструкции. В частности, удовлетворительные результаты дает применение фильтра «Куно». В этом фильтре смазку пропускают через узкие зазоры между дисками. Скребки для очистки фильтра проходят в зазоры между дисками и могут приводиться в действие вручную или от мотора. В последнем случае вал со скребками вращается со скоростью около 1 *об/мин*. На одном заводе применяют трехдюймовый фильтр, а на другом — три или четыре двухдюймовых фильтра, размещенных параллельно. При своевременной очистке через двухдюймовый фильтр Куно с зазорами между дисками 0,2 *мм* можно пропускать около 1400 *кг/час* консистентной смазки. Для очистки фильтра Куно при работе с пластичными продуктами требуется снимать его крышку.

Фильтры Куно выпускаются с различными зазорами между дисками. Эти зазоры можно изменять и при работе фильтра. На одном заводе консистентных смазок используют фильтры «Куно» с зазорами 0,2 *мм*, что примерно эквивалентно сетке 70 меш; в некоторых случаях зазор уменьшают до 0,1 *мм*. Другая фирма для фильтрации вязких смазок использует фильтры с зазорами, эквивалентными сетке 80 меш, для менее вязких смазок 120 меш и для специальных продуктов 325 меш.

На некоторых заводах для фильтрации консистентных смазок применяют фильтры «Пюролейтер». Смазка пропускается через плотно свернутую проволоку; расстояние между витками проволоки в большинстве случаев составляет 0,2 *мм*. Для очистки фильтрующих элементов применяют скребки ножевого типа с механическим приводом. Рекомендуется применение фильтров с впускным и выпускным патрубками диаметром 5 *см*.

Гомогенизаторы для смазок

При производстве консистентных смазок часто бывает необходимо быстро и тщательно смешивать компоненты. Такое смешение не всегда может быть проведено с помощью обычных мешалок. В этом случае применяют интенсивные мешалки, известные под названием гомогенизаторов.

На установке непрерывного действия фирмы Esso для смешения готовых мыл и других компонентов применяют гомогенизатор «Ланкастер». Этот агрегат (рис. 50) состоит из горизонтальной вращающейся трубы с двойным диспергирующим механизмом. Диспергирующий механизм состоит из двух рабочих колес, укрепленных на валу, и ряда лопаток, укрепленных на стенке статора между рабочими колесами. Рабочие колеса вращаются в разные стороны. Таким образом, вал и подшипники ротора разгружаются от осевых усилий. Высота лопаток рабочего колеса относительно невелика. Смазка движется в виде тонкого кольцевого слоя с высокой средней окружной скоростью.

Гомогенизаторы «Ланкастер» изготовляют двух размеров: один производительностью 2000 *л/час* с мотором мощностью 15 *л. с.* и другой производительностью 15 000 *л/час* с мотором 50 *л. с.* В обоих случаях скорость вращения мешалки равняется 3600 *об/мин*.

Гетерингтон [16] описывает смеситель, состоящий из трех рабочих колес, напоминающих крыльчатки центробежных насосов. На стенках кожуха смесителя укреплены направляющие лопатки. Конструкция смесителя позволяет осуществить рециркуляцию смеси. Эту установку применяют обычно для смешения готовой мыльной основы и минерального масла.

Для диспергирования готовых мыл применяют гомогенизатор «Корнелл» (рассмотренный в разд. 6, гл. 5, стр. 148), общий вид которого представлен на рис. 51. Поток мыльно-масляной смеси в этом гомогенизаторе при движении на вращающемся диске интенсивно деформируется и перемешивается. При этом мыльные агрегаты разбиваются на отдельные частицы, хорошо смоченные маслом.

При производстве консистентных смазок на готовых мылах [26] применяют также диафрагменные смесители.

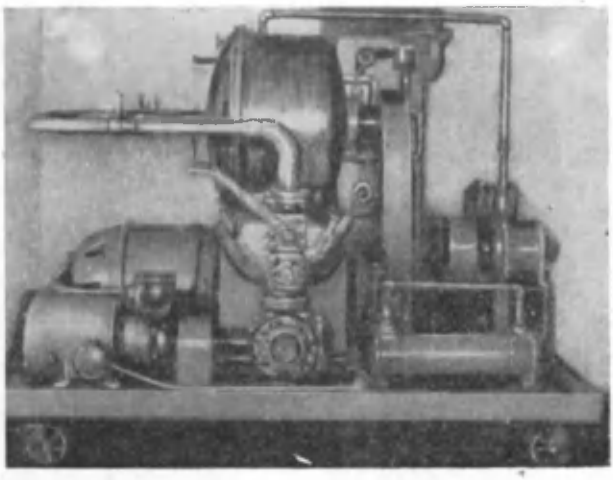


Рис. 51. Гомогенизатор «Корнелл».

Хорошие результаты достигаются при продавливании смесей с высокими скоростями через относительно узкие зазоры, подобно тому, как это осуществлено в контакторе «Стратко».

Установки для перетирки смазок

Раньше перетирочные машины использовали для уменьшения волокнистости консистентных смазок. Предполагается, что более гладкие смазки лучше работают в подшипниках качения. Для придания зернистым смазкам более гладкой текстуры их перетирают. Для значительного изменения текстуры консистентной смазки требуется деформировать ее при высоких скоростях сдвига. Трудно сказать, в какой мере растирание обеспечивает диспергирование мыла в смазочных жидкостях. Бесспорно, однако, что при этом размеры отдельных частиц мыла и мыльных зерен уменьшаются. Наконец, в случае бентонитовых загустителей, частицы которых, как известно, имеют форму пластиночек, деформирование смазки, по-видимому, улучшает условия смачивания частиц дисперсной фазы маслом.

Многие старые гомогенизаторы, часть из которых применяется и в настоящее время, оборудованы мельничными жерновами. Клемгард [19, стр. 132] указывает, что мощность этих перетирочных машин изменяется от 2 до 12 *л. с.* Перетирочные машины, применяемые в настоящее время, имеют большую производительность, чем старые гомогенизаторы, перерабатывающие не более 900—1800 *кг* смазки за 8 час.

На ряде заводов консистентных смазок в настоящее время используют скоростные перетирочные машины фирмы Морехауз (рис. 52), которые выпускаются с моторами мощностью 3; 5; 20 и 40 *л. с.*; первые два типа машин используются для лабораторных целей.

Модель машины с мотором 20 *л. с.* оборудована двумя карборундовыми жерновами диаметром 17,8 *см*; нижний ротор вращается со скоростью

3600 *об/мин*. Зазор между жерновами можно изменять с помощью червячной передачи в пределах 0,025—0,125 *мм*. Сырье в машину подается насосом сверху через трехдюймовый патрубок. Перетертая смазка через сливной патрубок поступает в бункер. Для отвода тепла, выделяющегося при перетирке смазки, машина оборудована водяной рубашкой. В качестве привода на машинах используют стандартные открытые водонепроницаемые электромоторы, если по правилам техники безопасности не требуется взрывобезопасный мотор.

На некоторых заводах для повышения скорости вращения жерновов до 5400 *об/мин* применяют редукторы. После введения редуктора производительность такой перетирочной машины увеличивается до 2700 — 3600 *кг/час*. Скоростная перетирочная машина с мотором мощностью 20 *л. с.* весит около 340 *кг* и занимает площадь 45 × 60 *см*. Небольшие размеры и вес позволяют рекомендовать ее для гомогенизации смазок.

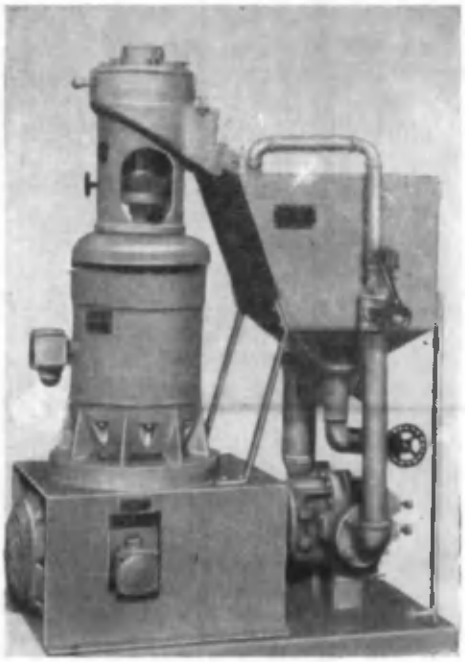


Рис. 52. Быстроходная перетирочная машина и деаэратор Морехауз.

Для повышения однородности готовых консистентных смазок применяют также коллоидные мельницы. В качестве примера можно указать коллоидную мельницу фирмы Шарлотте (рис. 53). Такие мельницы имеют различные размеры. На некоторых заводах имеются мельницы, приводимые в действие моторами 100 *л. с.* Смазка перетирается в зазоре между коническим ротором и статором. Внутренний конус (ротор) вращается со скоростью 3600 *об/мин*. На поверхности статора и ротора имеются продольные канавки. Зазор между конусами можно регулировать. Производительность установки и качество обработки смазки зависят от зазора между ротором и статором, а также от скорости подачи сырья и характера перерабатываемого материала. Диаметр впускного патрубка 7,6 *см*, сливного патрубка 3,8 *см*. Предусмотрено водяное охлаждение рабочих элементов мельницы. При перетирке литиевой консистентной смазки с пенетрацией 265—295, несмотря на применение водяного охлаждения, ее температура на выходе повышалась до 84° (температура на входе 57°).

Производительность коллоидной мельницы фирмы Шарлотте при обработке консистентных смазок изменяется в следующих пределах: мельница с мотором 100 *л. с.* перерабатывает от 4000 до 4500 *кг/час*; мельница с мотором 75 *л. с.* перерабатывает 2250 *кг/час*; мельница с мотором 30 *л. с* — по крайней мере 900 *кг/час*.

На некоторых заводах консистентных смазок применяют коллоидные мельницы «Премьер». По-видимому, они предназначены для диспергирования наполнителей либо непосредственно в консистентной смазке, либо в минеральном масле. В последнем случае наполнитель в виде масляной суспензии в последующем смешивается с консистентной смазкой. Рабочими элементами мельницы «Премьер» являются специальные стальные статоры и роторы с гладкими поверхностями. Диаметр роторов изменяется от 7,6 до 53 *см*, в зависимости от размеров мельницы. Скорость вращения роторов

колеблется от 3600 до 9000 *об/мин*. Для привода мельницы используют моторы мощностью от 1,5 до 75 *л. с.* Мельница, оборудованная мотором 25 *л. с.* и работающая со скоростью 5400 *об/мин*, имеет производительность от 1500 до 2300 *л/час*.

Рабочие элементы мельницы «Премьер» расположены горизонтально. Они могут быть изготовлены из различных металлов и абразивов. Для обработки смазок используются мельницы со стальными рабочими элементами. Зазор между ротором и статором регулируется в пределах 0,025—25 *мм*.

На некоторых заводах консистентных смазок для обработки немыльных загустителей вместо коллоидных мельниц применяют гомогенизаторы «Мантон-Гаулин». На этих установках обрабатываемый материал под большим давлением продавливается через очень узкое отверстие (двухступенчатый клапан, изображенный на рис. 54). Установка, оборудованная мотором мощностью 75 *л. с.*, работающая под давлением 350 *кГ/см²*, имеет производительность 7250 *кг/час*. Изготовляют также гомогенизаторы меньших размеров, например, оборудованные мотором 20 *л. с.* Общий вид гомогенизатора «Гаулин» показан на рис. 55.

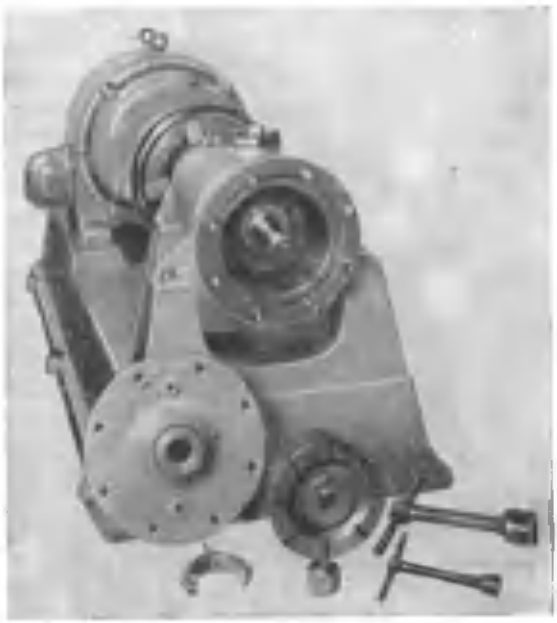


Рис. 53. Коллоидная мельница фирмы Шарлотте № 50.

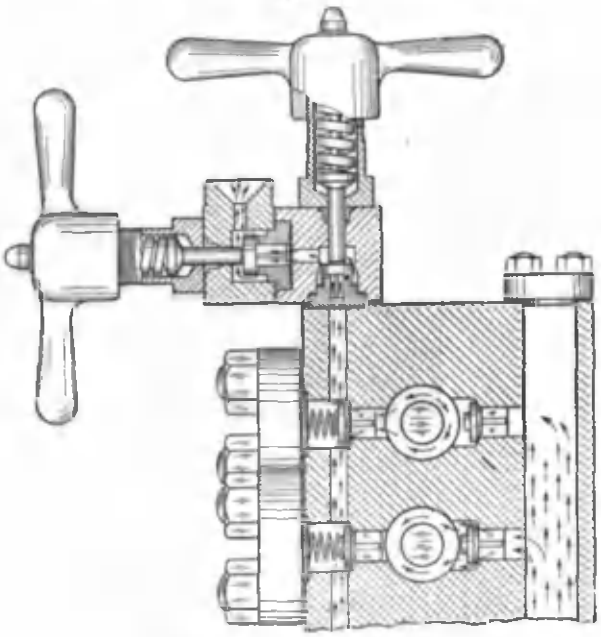


Рис. 54. Двухступенчатый клапан гомогенизатора «Гаулин».

Гомогенизаторы «Гаулин» применяют в качестве вспомогательного оборудования при *омылении жиров*. В этом случае смесь жира, щелочи и некоторого количества масла забирается из варочного котла, пропускается через гомогенизатор «Гаулин» и возвращается обратно в котел для омыления. В результате гомогенизации смеси под давлением от 105 до 210 *кГ/см²* время омыления снижается на 30%. Такой гомогенизатор можно использовать для перемешивания компонентов смазки при температурах ниже 65°.

На некоторых заводах консистентных смазок применяют смесители «Марко». Эта установка показана на рис. 56; там же показаны насосы, предназначенные для перекачки материалов в смеситель. Установка «Марко»

применяется, очевидно, взамен перетирочных машин для повышения однородности консистентных смазок.

Фирма Гирдлер для перемешивания и деаэрирования смазки использует центробежную установку. Консистентная смазка подается в полость, расположенную в центре вращающегося ротора, под действием центробежной силы продавливается через канавки, просверленные в роторе, и попадает в сливной патрубок, укрепленный в статоре установки. В связи с тем, что производительность установки значительно превышает скорость подачи материалов к ней, давление внутри установки понижается. Создающийся вакуум способствует деаэрированию перерабатываемого материала. Для лучшего удаления из консистентной смазки воздуха рекомендуется оборудовать установки вакуум-насосом.

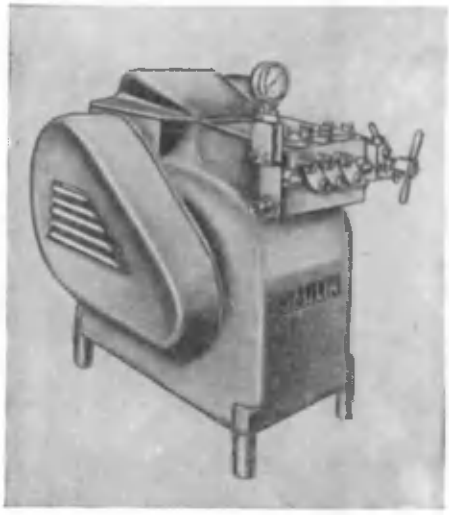


Рис. 55. Гомогенизатор «Гаулин».

Гомогенизатор «Три-Гомо» является по существу коллоидной мельницей с металлическими ротором и статором. Он применяется для обработки органофильных бентонитовых загустителей. Производительность установок типов № 8 и 10 примерно 650 *л/час*.

Несомненный интерес представляют и другие установки для перетирания или перемешивания консистентных смазок. На отдельных заводах применяют небольшие установки, работающие по принципу мясорубки. Некоторое распространение получили смесители, в которых смазка про-

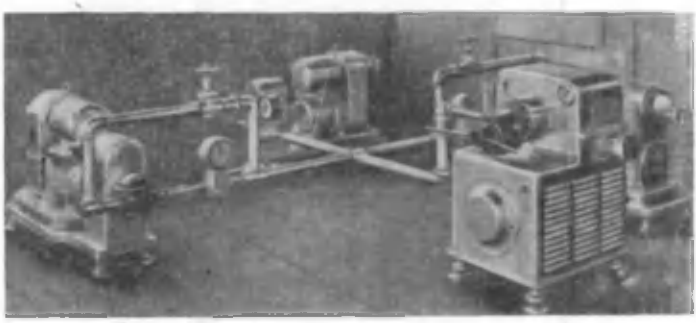


Рис. 56. Гомогенизатор «Марко», оборудованный питательными насосами.

пускается между пальцами, укрепленными на вращающемся валу, и такими же пальцами, укрепленными в корпусе статора.

Многие мельницы, применяемые для улучшения однородности консистентных смазок, используют для тех же целей и в других отраслях промышленности. Любое оборудование, применяемое для обработки пластичных материалов, может быть использовано для перетирания консистентных смазок.

13. УСТАНОВКИ ДЛЯ ОХЛАЖДЕНИЯ СМАЗОК

Некоторые типы консистентных смазок могут охлаждаться непосредственно в варочных котлах, описанных ранее. В этом случае охлажденная смазка должна непрерывно удаляться с поверхности котла. Хаггинс [18] утверждает, что применение скребков для удаления смазки со стенок котла снижает время охлаждения кальциевых консистентных смазок примерно на 62% (рис. 57).

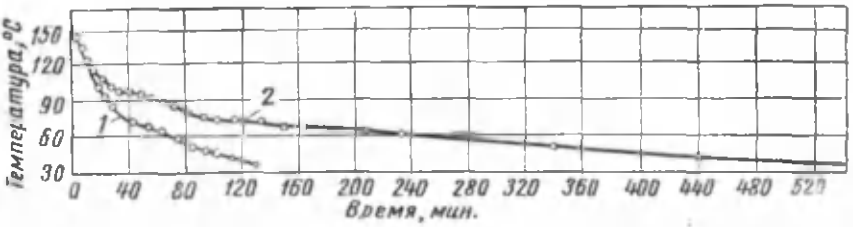


Рис. 57. Зависимость скорости охлаждения смазки в котле от типа используемой мешалки.

1 — мешалка, оборудованная скребками; *2* — мешалка без скребков.

Скорость охлаждения можно увеличить путем замены пара в рубашке котла холодной водой при непрерывном перемешивании смазки. Для охлаждения смазки часто используют холодный остаток масла, требующегося для ее приготовления. В некоторых случаях горячую смазку из варочного котла пропускают через теплообменник и вновь возвращают в котел. Размеры теплообменника можно определить расчетным путем. Удельная теплоемкость консистентных смазок принимается равной 0,5—0,6.

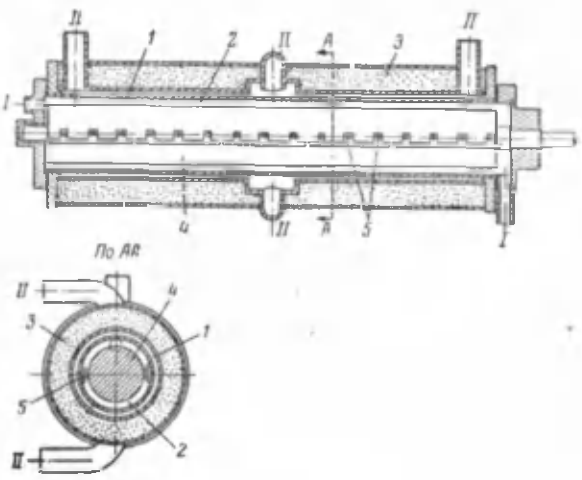


Рис. 58. Разрез аппарата «Вотатор».

1 — рубашка для охлаждающей жидкости; *2* — рабочая камера; *3* — теплоизоляция; *4* — вращающий вал; *5* — скребки.
Линии: *I* — вход и выход смазки; *II* — вход и выход охлаждающей жидкости.

Для быстрого охлаждения консистентных смазок разработано много установок, которые могут рассматриваться как теплообменники, имеющие, однако, ряд особенностей. Одной из таких установок является аппарат «Вотатор» (рис. 58), состоящий из изолированной снаружи кольцевой рубашки для пропускания охлаждающей жидкости (обычно воды) и вала, расположенного внутри аппарата. Смазка движется в зазоре между вращающимся валом и внутренней стенкой рубашки, где смонтированы два ряда скребков, удаляющих застывшую смазку с внутренней стенки рубашки и с поверхности вала. Использование скребков преследует две цели. С одной стороны, они не допускают прилипания к стенкам и валу холодной консистентной смазки, а с другой стороны, перетирают смазку. Охлаждающая вода движется навстречу потоку горячей смазки.

Установка «Вотатор» при использовании воды, имеющей температуру 18°, охлаждает около 900 *кг/час* консистентной смазки от 145 до 60°.

Время пребывания консистентной смазки в охлаждающей установке примерно 1,5 мин.

Аналогичный тип холодильника разработан Морвеем и сотрудниками [24]. Схема охлаждающей установки представлена на рис. 59. Смазка продавливается через узкий кольцевой зазор (от 0,125 до 6,35 *мм*) между двумя охлаждаемыми цилиндрами. Внешний цилиндр неподвижен (статор), внутренний цилиндр (ротор) вращается с постоянной скоростью. Скребков в этой установке нет.

Для охлаждения горячей консистентной смазки оказалось возможным использовать [22] шнековые холодильники, подобные охлаждающей установке «Карбондейл», применяемой для депарафинизации [3].

Хейн и Стоун [13] применяли для охлаждения небольших количеств консистентных смазок теплообменник, состоящий из концентрических труб.

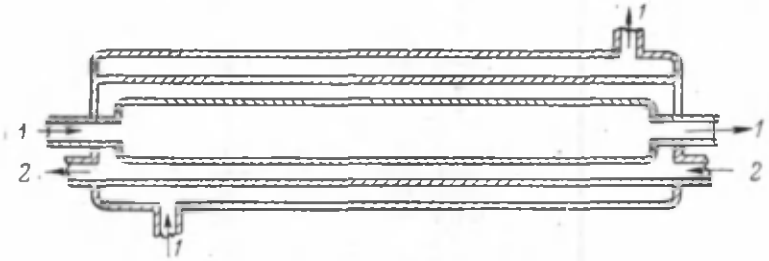


Рис. 59. Схема холодильника для консистентных смазок.
1 — вход и выход охлаждающей жидкости; *2* — вход и выход смазки.

Вода пропускается по внешней, а смазка по внутренней трубе теплообменника. Представляет интерес их описание особенностей применения указанного оборудования. «Даже правильно рассчитанный теплообменник не обеспечивает равномерного охлаждения смазки; расплавленная смазка после охлаждения прилипает к стенкам охлаждающего змеевика. При этом условия охлаждения смазки в центре трубы вследствие уменьшения теплоотдачи через прилипший к стенкам слой смазки ухудшаются. Несмотря на указанные недостатки, теплообменник этого типа может вполне удовлетворительно применяться для охлаждения смазок».

Для удаления застывшего слоя смазки со стенок Корнелл [10] рекомендует вводить в поток смазки твердые «поршни» (имеющие обычно шарообразную форму), увлекаемые потоком смазки или механически проталкиваемые по трубе. Они снимают с ее стенок налипший слой охлажденной смазки и улучшают условия теплопередачи.

В некоторых отраслях промышленности применяют охлаждаемые барабаны. Известен опыт применения такого оборудования для охлаждения литиевых смазок. Смазки подаются на барабан при температуре примерно 205°. На основании предварительной работы было выяснено, что при использовании барабана диаметром 150 *см* и длиной 225 *см* при расходе 225 *л/мин* охлаждающей воды производительность установки равняется 1360 *кг/час*. Хотя этот метод охлаждения смазок, по-видимому, может быть использован, однако до усовершенствования конструкции установки его применение экономически невыгодно.

Одной из проблем охлаждения смазок является выдержка мыльно-масляных дисперсных систем в течение периода структурообразования или кристаллизации мыла. На одном из заводов для охлаждения консистентных смазок использовали резервуары вместимостью 2500 *кг*. На другом заводе для этой цели использовали четыре резервуара емкостью 8 $м^3$, покрытые теплоизоляционным слоем толщиной 5 *см*.

Бирбоуер и Калкинс [2] предлагают использовать «башни дозревания», изготовленные из труб диаметром 30 *см* и высотой от 2,4 до 3,1 *м*. Эти башни должны быть либо хорошо изолированы снаружи, либо оборудованы ру-

башкой для циркуляции теплоносителя. В башнях в течение всего процесса структурообразования поддерживают постоянную температуру. Можно использовать башни большего размера, однако отношение их длины к диаметру должно составлять от 2 до 5. Такие башни могут быть оборудованы плавающими поршнями для выдавливания смазки из башни сжатым воздухом после окончания процесса структурообразования.

Вудс и сотрудники [29] предлагают охлаждать консистентные смазки в трубках без перемешивания. Предпочтительно применение стальных трубок диаметром от 6,5 до 9 *см*, охлаждаемых циркулирующим воздухом, водой, рассолом или другими охлаждающими агентами. Могут применяться трубки различного сечения, например, прямоугольного, имеющие достаточно большую длину.

На другой установке [7] горячая смазка равномерно подается на медленно движущуюся тонкую металлическую ленту. Лента со смазкой обдувается воздухом. Охлажденная смазка соскребается с ленты специальными ножами и попадает в бункер.

Многие смазки охлаждают в противнях. Для этой цели применяют противни глубиной 7—15 *см*, располагаемые ярусами на стеллажах, допускающих циркуляцию воздуха. На одном заводе противни размером 45 × 90 *см* устанавливают на раме по 10 штук в ряду. После охлаждения раму наклоняют, и смазка сбрасывается в бункер, из которого она направляется на расфасовку. На других заводах применяют противни шириной 60 и длиной 180 *см* с пологими бортами. После охлаждения противень наклоняют, и лепешка смазки соскальзывает в особый желоб. Быстро охладить смазку можно либо за счет обдува противней вентиляторами, либо при их установке в помещении с кондиционированным воздухом.

На некоторых заводах горячую жидкую консистентную смазку выливают на пол, где она удерживается разделительными перегородками. После охлаждения ее либо разрезают на блоки, либо сгребают лопатами в бункер. Олд [1] описывает применяемый в Англии пол для охлаждения литиевых консистентных смазок: «Пол для охлаждения, используемый в Уэльсе, имеет покрытие из клинкерного кирпича. При толщине слоя 3 *см* на пол сливают 1800 *кг* смазки. Толщину слоя можно регулировать путем установки перегородок различной высоты».

14. НЕПРЕРЫВНЫЙ КОНТРОЛЬ КОНСИСТЕНЦИИ СМАЗОК

При производстве смазок необходимо контролировать их консистенцию. На установке непрерывного действия фирмы Esso Standard Continuous Process для этой цели используется специальный капиллярный вискозиметр, представляющий модификацию вискозиметра SOD. Насос типа «Зенит», продавливающий смазку через капилляр, погружен в термостатируемую масляную баню. Температура и скорость продавливания смазки через капилляр постоянны. Измеряемый перепад давления в капилляре связан с пенетрацией консистентной смазки (рис. 60). Блумсберг и сотрудники [6] подчеркивают, что эта зависимость справедлива только для масел и жиров, применяемых на заводе фирмы Esso, и что при значительных изменениях индекса вязкости масла и титра жира зависимость между перепадом давления и пенетрацией будет иной.

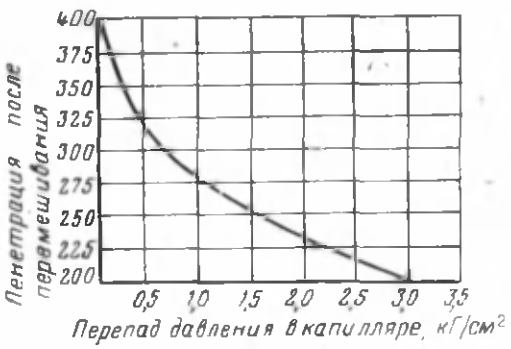


Рис. 60. Зависимость между вязкостью (падением давления в капилляре) и пенетрацией консистентной смазки. (Вязкость определяется при 80° и скорости деформации 97,9 сек.$^{-1}$; диаметр капилляра 0,46 *см*, длина 31,1 *см*).

15. УСТАНОВКИ ДЛЯ ОБЕЗВОЖИВАНИЯ СМАЗОК

В некоторых случаях из готовых консистентных смазок требуется удалять воду. Вследствие того, что гомогенизатор «Корнелл» работает под вакуумом (обычно 690—710 *мм* рт. ст.), при пропускании через него смазка обезвоживается. Подогрев смазки до 65—95° ускоряет удаление влаги. Для обезвоживания консистентных смазок могут применяться и другие вакуумные установки.

16. УСТАНОВКИ ДЛЯ ДЕАЭРАЦИИ СМАЗОК

Фрезер [11] описывает установку периодического действия для изготовления смазок, оборудованную вакуумным резервуаром, рассчитанным на одновременную деаэрацию от 16 000 до 18 000 *кг* консистентной смазки. Смазка, поступающая в вакуумный резервуар, проходит через пластинку с отверстиями диаметром от 3 до 9,5 *мм*, что облегчает удаление из нее воздуха. Общий объем вакуумного резервуара неизвестен. Количество обрабатываемой в подобных резервуарах смазки не превышает 40% от объема резервуара. Установка оборудована вакуумным насосом, обеспечивающим разрежение от 660 до 760 *мм* рт. ст. Смазочный материал выдерживают в вакуумном резервуаре от 2 до 10 час.; применяемый вакуумный насос вполне обеспечивает необходимый вакуум в течение этого времени.

Аналогичная установка меньшей мощности в виде вертикальной цилиндрической емкости диаметром 1,2 *м* разделена на два отсека, каждый из которых имеет высоту 1,5 *м*. Верхняя секция открыта сверху, дно ее имеет форму конуса. Смазку загружают в верхнюю секцию (аппарат вмещает 1125 *кг*), затем в нижней секции создается вакуум. По мере открытия клапана между секциями консистентная смазка всасывается в нижнюю камеру. Когда весь смазочный материал перейдет в нижнюю камеру, с помощью вакуумного насоса «Нэш» доводят вакуум до 690—710 *мм* рт. ст. и поддерживают на таком уровне в течение 3 мин. Затем давление повышают до атмосферного и смазку выгружают. Время одного цикла деаэрации на такой установке 30 мин.

На установках, оборудованных аппаратами «Вотатор», в резервуарах для приготовления смеси готовых мыл и минерального масла поддерживают вакуум 560 — 660 *мм*. В качестве вакуум-насосов на некоторых установках применяют одноступенчатый паровой струйный эжектор.

Гомогенизатор «Корнелл» оборудован вакуум-насосом «Куртис» сухого типа с мотором мощностью 2 *л. с.* Насос обеспечивает вакуум 710 *мм* рт. ст. при производительности установки от 2700 до 5400 *кг/час* смазки. Такая установка может применяться для изготовления консистентных смазок различных типов; она требует относительно небольших затрат труда на очистку при переходе на новую продукцию.

Деаэратор, не требующий установки вакуум-насоса, применяют в качестве вспомогательного оборудования к мельнице «Спидлайн». Данных по конструкции этой установки не имеется. Известно, однако, что консистентная смазка прокачивается шестеренчатым бессальниковым насосом особой конструкции. На стороне всасывания имеется «разделительная камера». Производительность насоса превышает подачу перекачиваемого смазочного материала к насосу. Поэтому в разделительной камере создается вакуум. В результате из небольших пузырьков воздуха, имеющихся в смазке, образуются пузырьки большего размера. При выходе из насоса эти пузырьки отделяются от консистентной смазки.

17. РЕЗЕРВУАРЫ ДЛЯ ХРАНЕНИЯ СМАЗОК

В настоящее время на ряде заводов консистентных смазок часть готовой продукции перекачивают в резервуары для хранения, откуда по мере надобности направляют на расфасовку.

Люэс [21] утверждает, что при хранении консистентных смазок в резервуарах обеспечивается необходимый резерв продукции для ритмичной работы завода. Из резервуаров смазочный материал перекачивают в упаковочный цех, условия работы которого при этом улучшаются. Размеры резервуаров для хранения смазок могут изменяться в широких пределах. Следует учитывать, что полное опорожнение резервуаров со смазкой самотеком невозможно. Днища резервуаров должны иметь коническую форму. На одном заводе для хранения консистентной смазки с пенетрацией 175—205, изготовляемой на масле вязкостью 14,9 *сст* при 98,9°, используют резервуар, оборудованный нагревательными змеевиками, расположенными под его днищем.

18. УПАКОВКА СМАЗОК

Для упаковки консистентных смазок применяют различную тару емкостью от 0,5 до 180 *кг*. Иногда смазки упаковывают в мягкие тюбики еще меньших размеров. Для расфасовки смазки в такие тюбики используют те же машины, что и для наполнения тюбиков кремом для бритья или зубной пастой.

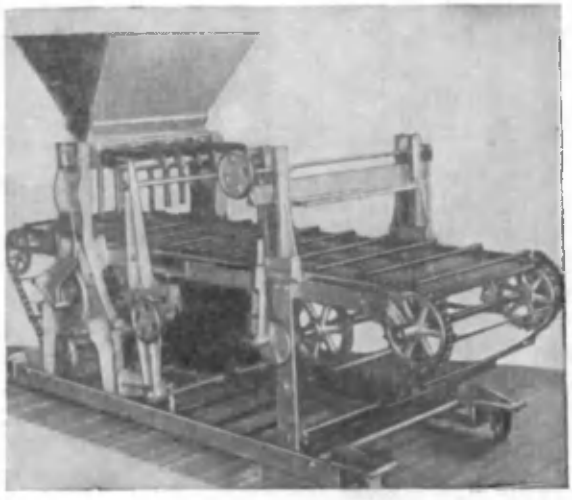


Рис. 61. Установка для упаковки консистентных смазок в бидоны.

Для расфасовки консистентных смазок в мелкую тару используют машины различных типов. Одна из них (рис. 61) имеет несколько раздаточных трубок, опускающихся в наполняемые бидоны. Такие машины могут иметь различное число раздаточных патрубков. Они могут быть отрегулированы для заполнения бидонов, вмещающих 2,5 или 4,5 *кг* смазки. Смазочный материал подается в тару плунжерным дозирующим устройством. После заполнения бидоны автоматически отодвигаются от раздаточных трубок и на их место становятся порожние бидоны. Крышки бидонов закрывают вручную и закрепляют с помощью механического пресса.

Другая разливочная машина в виде вращающегося барабана с патрубками, через которые смазка поступает в бидоны, оборудована стопорами для фиксирования тары под раздаточными патрубками. Бункер машины наполняют с помощью насоса.

Для наполнения консистентными смазками бидонов емкостью 11,3 или 15 *кг* может применяться пневматическая разливочная машина «Барретт». Смазка подается насосом к трубе, оборудованной двумя раздаточными кранами. Краны открываются автоматически. Время открытия крана определяет количество подаваемой в бидон консистентной смазки. Это время регулируют при помощи пневматического устройства. Краны открываются попеременно, так что пока один бидон наполняется, другой бидон заменяется порожним. Предохранительные клапаны предотвращают открытие крана до установки бидона на место. В характеристике машины указывается, что ошибка при наполнении бидонов емкостью 15 *кг* не превышает 60 *г*, однако наблюдаемые на практике отклонения от номинальной загрузки значительно меньше. Установка «Барретт» может наполнять

в минуту до 15 бидонов емкостью 15 *кг* или 20 бидонов по 10 *кг*. Скорость заполнения бидонов ограничивается подачей консистентной смазки в машину.

Пневматические машины «Барретт» для укупорки тары выпускают двух типов — с ручной регулировкой и автоматические. Эти машины устанавливают после роликового транспортера, перемещающего бидоны от описанных выше разливочных машин. При подаче наполненных бидонов на площадку для укупорки под действием их веса приходит в действие хронометрическое устройство, которое обеспечивает своевременную герметичную укупорку крышки бидона. Эта же машина может быть оборудована приспособлением для маркировки тары.

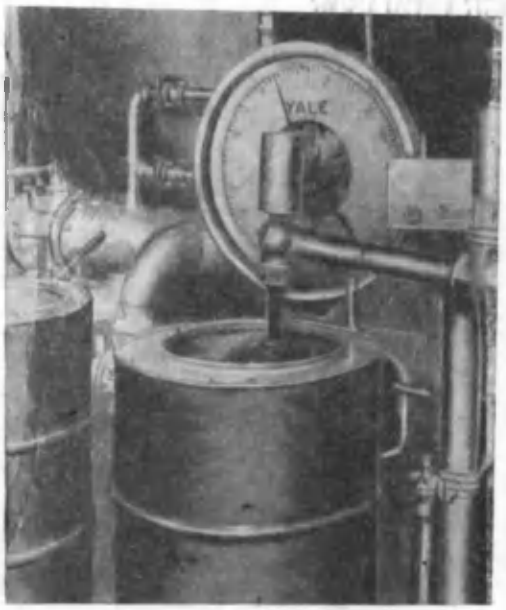


Рис. 62. Упаковка консистентных смазок в бочки.

Одна из моделей разливочных машин «Барретт» может использоваться для наполнения консистентными смазками бочек емкостью 45 *кг*. Разливочные машины работают при минимальном давлении воздуха 4,2 *кГ/см²*; машины для укупорки расходуют 850 *л* воздуха при давлении от 5 до 6,5 *кГ/см²*. Компрессор, подающий сжатый воздух, должен обеспечивать давление не ниже 5,5 *кГ/см²*.

Блумсберг и сотрудники [6] утверждают, что скорость подачи смазки с установки непрерывного действия фирмы Esso настолько равномерна, что для расфасовки консистентной смазки в банки емкостью 0,5 или 4,5 *кг* достаточно контролировать время наполнения. Расфасовка смазки в мелкую тару при этом регулируется электрическим реле времени, связанным с двумя пневматическими задвижками, которые обеспечивают попеременное наполнение банок без остановки потока смазки.

На этой же установке для наполнения бочек используется рольганговый конвейер. Смазка подается в бочку, установленную на весы, и другую бочку, движущуюся непосредственно за ней, через два связанных между собой крана. Один из кранов всегда открыт. Это дает возможность частично наполнять следующую бочку, пока заполненная бочка снимается с весов. На некоторых заводах, не оборудованных конвейерами, применяют трехходовые краны, которые обеспечивают попеременный налив смазки в две бочки, так что пока одна бочка укупоривается, другая наполняется смазкой.

Если заполняемые бочки устанавливают на весы, целесообразно использовать циферблатные весы, смонтированные на конвейере. Люэс [21] указывает, что такие весы (рис. 62) оборудуют устройством для быстрого определения веса тары и краном с пневматическим приводом «Мантес», автоматически прекращающим подачу консистентной смазки в тару по достижении установленного веса.

На заводах фирмы Standard Oil Company (Калифорния) для регулирования подачи консистентных смазок считают более целесообразным использовать пневматический, а не электрический привод. Дело в том, что установка электроприводов требует значительно бо́льших капитальных затрат, чем установка пневматических устройств. В то же время эксплуата-

ционные расходы в случае пневматических механизмов повышаются. При относительно кратковременной эксплуатации разливочных машин разница в эксплуатационных затратах оказывается незначительной по сравнению с экономией средств при установке оборудования. Пневматический мотор мощностью 11 *л. с.* обеспечивает перекачку консистентных смазок всех сортов. На рис. 63 представлена схема подачи консистентной смазки из варочного котла на упаковку.

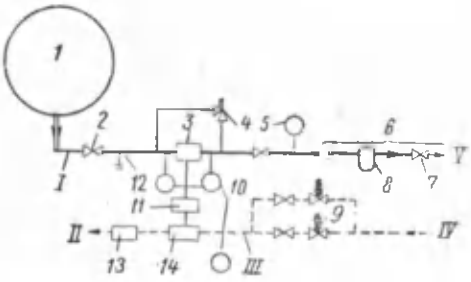


Рис. 63. Схема пневматической установки для упаковки консистентных смазок.

1 — смеситель; *2* — вентиль; *3* — насос (обычно шестеренчатого типа); *4* — регулятор давления; *5* — термометр; *6* — передвижная расфасовочная установка (может использоваться для упаковки смазок в банки, бидоны и бочки любых размеров); *7* — быстродействующий клапан; *8* — фильтр Куно; *9* — клапан-соленоид; *10* — манометры; *11* — шестеренчатый редуктор; *12* — воздушный фильтр; *13* — воздушный глушитель; *14* — пневматический мотор.

Линии: *I* — смазонровод; *II* — выпуск воздуха; *III* — воздухопровод; *IV* — впуск воздуха; *V* — выход смазки.

Способ транспортировки наполненной тары на склад или к отгрузочной платформе зависит от схемы размещения завода. На некоторых новых заводах для транспортировки бочек используют самоходные рольганги или рольганги с механическим приводом. На одном или двух заводах применяют электрические селекторные системы, управляемые диспетчером, который с помощью кнопок регулирует движение бочек в необходимом направлении — на хранение или в места отгрузки.

В некоторых случаях для транспортировки картонной тары и бочек используют конвейеры и вилочные автопогрузчики (рис. 64).

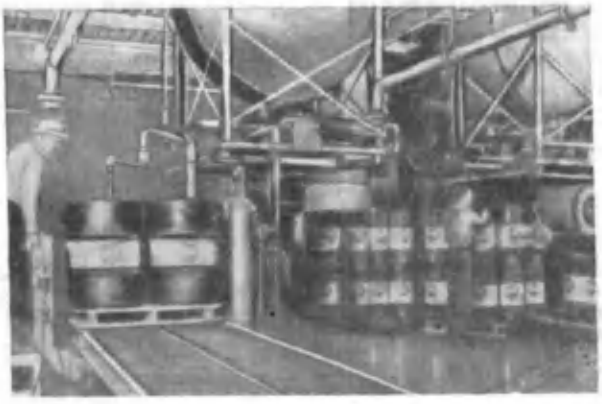


Рис. 64. Использование конвейера для транспортировки бочек.

19. ПОЛУЗАВОДСКИЕ УСТАНОВКИ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СМАЗОК

Для производства опытных партий консистентных смазок в большинстве лабораторий применяют небольшие установки, по возможности аналогичные заводским, что облегчает переход к изготовлению смазок в промышленном масштабе. Опытные варочные котлы имеют вместимость от 1 *л* до 25 *кг*. Многие лаборатории имеют экспериментальные котлы нескольких размеров, чтобы результаты, полученные при изготовлении небольших партий, можно было подтвердить на больших партиях. Одна крупная компания считает ненадежными результаты опытных варок в котлах вместимостью менее 25 *кг*. После отработки технологии варки на этой мало-

габаритной установке и перед переходом к промышленному производству дополнительно изготовляют опытные партии смазок в варочных котлах вместимостью 160 и 800 *л*.

Другая компания, прежде чем перейти к изготовлению смазок в заводском масштабе, проводит опытные варки сначала в котелках из нержавеющей стали вместимостью 2 *л*, а затем в котлах вместимостью 57 *кг*. Двухлитровый котелок, оборудованный мешалкой, имеет следующую конструкцию. К днищу котелка приварены три держателя, закрепляемые болтами на массивной плите. При поворачивании котелок может быть прочно закреплен на плите или снят с нее. Для нагрева котелка вокруг него намотан медный паровой змеевик диаметром 6,4 *мм*. Этот змеевик оказался недостаточно эффективным и поэтому был залит свинцом, который заполнил пространство между изоляцией и внешней стенкой котелка. Котелок имеет мешалку со скребком, вращающуюся со скоростью 48 *об/мин* и снимающую смазку со стенок котелка. Мешалка приводится во вращение электромотором мощностью $^1/_3$ *л. с.* Для размалывания смазки, снимаемой скребком, служат лопасти, стационарно укрепленные в котелке. При очистке котелка мешалка извлекается наружу.

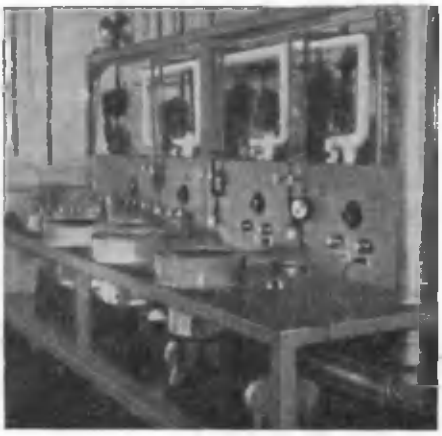


Рис. 65. Группа котлов емкостью от 4,5 до 10 *кг* для приготовления опытных партий консистентных смазок.



Рис. 66. Полузаводская установка для производства консистентных смазок.

Известна аналогичная установка с четырехлитровым котелком, нагреваемым при помощи кольцеобразной горелки. Конструкция такого экспериментального котелка разработана лабораторией фирмы Union Oil Company of California.

В одной из лабораторий применяют экспериментальные котелки с нижним приводом вала мешалки (рис. 65). Мешалку располагают на валу так, чтобы ее легко было снять при очистке котелка. Такая конструкция облегчает очистку котелка. Для варки смазок под давлением котелок оборудуют специальной крышкой.

На рис. 66 показана опытная установка для производства консистентных смазок. Котелок вместимостью 57 *л* и рабочим объемом 38 *л* оборудован мешалкой встречного действия со скребками и разгрузочным клапаном из нержавеющей стали для быстрого опорожнения. Днище и стенки котла на 25 *см* по высоте оборудованы рубашкой, рассчитанной на давление 4 *кГ/см*^{2}. Котел нагревают парами теплоносителя «Доутерм», получае-

мыми в термогенераторе мощностью 12 600 *ккал/час* до температуры 425°. Генератор нагревается электричеством; скорость нагрева контролируют при помощи милливольтметра.

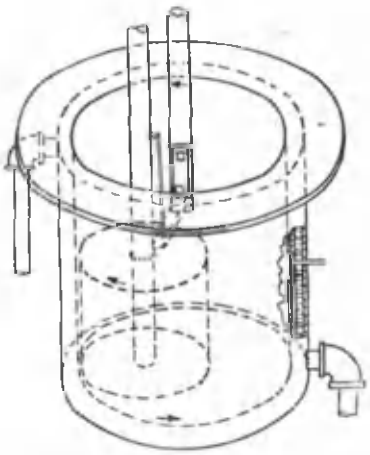


Рис. 67. Принципиальная схема котелка для приготовления опытных партий консистентных смазок, оборудованного планетарной цилиндрической мешалкой.



Рис. 68. Опытная коллоидная мельница и вакуумный деаэратор.

Бергман [5] описывает небольшой оригинальный котел-мешалку для варки опытных партий консистентной смазки (рис. 67). Преимуществами этого котла является незначительная продолжительность варки и точное регулирование температуры.

Опытные партии консистентных смазок желательно пропускать через фильтры, применяемые на заводских установках для варки смазок. Одна лаборатория располагает котлами емкостью 25 *кг* и более, оборудованными насосами. Смазку, забираемую насосом из котла, пропускают через фильтр Куно и через сетчатый фильтр, укрепленный на перфорированном диске.

Другая установка оборудована бункером вместимостью около 25 *кг*, под которым располагается насос «Ропер». Насос забирает смазку из бункера через фильтр. Затем смазка по гибкой трубе возвращается в бункер или перекачивается в котел, или подается на упаковку.



Рис. 69. Полузаводская установка для производства консистентных смазок.

Некоторые экспериментальные котлы для варки консистентных смазок оборудуют переносными насосами. При этом один насос может обслуживать несколько котлов.

Существуют также различные типы лабораторных коллоидных мельниц. На рис. 68 показана такая мельница с необходимым дополнительным оборудованием.

Механическая обработка небольших количеств консистентных смазок проводилась Хейном и сотрудниками [12] при помощи пневматической установки, состоящей из трубки диаметром 8 *см* и длиной 45 *см*. Консистентная смазка продавливалась через витую проволочную сетку из нихромовой проволоки 70—80 меш при помощи двух поршней с пневматическим приводом. Этот аппарат вмещал 0,9 *кг* консистентной смазки. Для повышения однородности литиевой консистентной смазки, изготовленной на двухосновных эфирах, ее прогоняли через сетку 11 раз.

Небольшие количества консистентных смазок можно фильтровать и перемешивать вручную с помощью нагнетателей, применяемых, например, для наполнения тюбиков. На выходе из нагнетателя укрепляется мелкая сетка, удерживаемая шайбами и прокладками так, чтобы при выталкивании плунжером из резервуара нагнетателя смазка продавливалась через эту сетку.

Для опытной варки консистентных смазок необходимо иметь также вакуумные деаэраторы. Деаэраторы представлены на рис. 68 и 69. На последнем рисунке видно, что опытная установка является частью новой заводской установки. Установка оборудована экспериментальным смесителем «Стратко», котлом, перетирочным оборудованием и дегидратором.

20. ПОЛУЗАВОДСКИЕ УСТАНОВКИ ДЛЯ НЕПРЕРЫВНОГО ПРОИЗВОДСТВА СМАЗОК

Малогабаритные установки для непрерывного производства консистентных смазок разработаны рядом лабораторий, однако описание такой установки сделано только Хейном и Стоуном [13]. Производительность установки 45 *кг/день* (схема установки представлена на рис. 43, а описание ее приведено в разд. 7 гл. 5).

ЛИТЕРАТУРА

1. Auld, Col. S. J. M. Inst. Spokesman, **10**, No. 10, 4, 1947.
2. Beerbower Alan and Calkins Austin E. U. S. Pat. 2343736, march 7, 1944.
3. Beerbower Alan and Zimmer John C. U. S. Pat. 2373052, march 20, 1945.
4. Beerbower Alan and Zimmer John C. U. S. Pat. 2459483, jan. 18, 1949.
5. Bergmann Eric A. Ind. Eng. Chem., **39**, 498—500, 1947.
6. Bloomsburg H. E. and Beerbower A. Inst. Spokesman, **13**, No. 11, 10—15, 1950.
7. Bondi Arnold A. U. S. Pat. 2527789, oct. 31, 1950.
8. Burnett F. L. Inst. Spokesman, **15**, No. 2, 27, 1951.
9. Calkins Austin E. U. S. Pat. 2332202, oct. 19, 1943.
10. Cornell Meade. U. S. Pat. 2299307, oct. 20, 1942.
11. Fraser Harold M. U. S. Pat. 2257945, oct. 7, 1941.
12. Hain G. M., Jones D. T., Merker R. L. and Zisman W. A. Ind. Eng. Chem., **39**, 500—6, 1947.
13. Hain G. M. and Stone E. E. Ind. Eng. Chem., **39**, 506—7, 1947.
14. Hain G. M. U. S. Pat. 2478917, aug. 16, 1949.
15. Harrod R. H. Electric Topics (Duquesne Light Co., Pittsburgh), 20, No. 2, apr. 1953.
16. Heatherington Charles Ray. U. S. Pat. 2461276, feb. 8, 1949.
17. Houlton H. G., Calkins A. E. and Beerbower A., Chem. Eng. Progress, **43**, 399—404, 1947.
18. Huggins Frank E. Inst. Spokesman, **2**, No. 11, 1—2, 1939.
19. Klemgard E. N. Lubricating Greases: Their Manufacture and Use, New York, Reinhold Publishing Corp., 1937.
20. Lauer Carl E. U. S. Pat. 1912001, may 30, 1933.
21. Lueth Paul F., Jr. Western Industry, p. 45—48, aug. 1951; Inst. Spokesman, **16**, No. 1, 18, 1952.
22. McKee James and Eckert Samuel B. U. S. Pat. 1530386, march 17, 1925.
23. Mongon W. J. Inst. Spokesman, **15**, No. 2, 15, 1951.
24. Morway Arnold J., Beerbower Alan and Zimmer John C. U. S. Pat. 2497133, feb. 14, 1951.
25. Mulloy W. J. Inst. Spokesman, **15**, No. 2, 1951.
26. Sproule Lorne W. and Zimmer John C. U. S. Pat. 2394567, feb. 12, 1946.
27. Smith Herschel G. U. S. Pat. 2298317, oct. 13, 1942.
28. Smith Herschel G. U. S. Pat. 2367149, jan. 9, 1945.
29. Woods Harold A., Yates Wallace J., Klingen Leendert and Barton Robert C. U. S. Pat. 2470965, may 24, 1949.
30. Yagle Leonard W. U. S. Pat. 2186514, jan. 9, 1940.

ГЛАВА 7

АЛЮМИНИЕВЫЕ КОНСИСТЕНТНЫЕ СМАЗКИ

1. ИСТОРИЯ

Алюминиевые мыла применяют для загущения минеральных масел в течение полувека, однако нетекучие или пластичные смазочные материалы на их основе стали производить в значительных размерах только в последние 25 лет.

Алюминиевые мыла непредельных, жирных и нафтеновых кислот при растворении в минеральных маслах увеличивают вязкость последних. При добавлении к маслам значительного количества алюминиевых мыл можно получить достаточно густые продукты. Минеральные масла, загущенные таким образом, известны под названием «минеральные касторовые масла» ввиду того, что они несколько напоминают растительное касторовое масло. Установлено, что алюминиевые мыла насыщенных жирных кислот при диспергировании их в масле и охлаждении в регулируемых условиях способны образовывать пластичные смазки.

2. АЛЮМИНИЕВЫЕ МЫЛА

Алюминиевые мыла, применяемые для загущения минеральных масел, почти всегда получают по реакции двойного обмена. При этом обычно используют натриевые мыла жирных кислот, обрабатываемые сульфатом алюминия. Алюминиевые мыла, пригодные для производства консистентных смазок, получают также при взаимодействии гидроокиси алюминия и жирных кислот [14, 23].

Джонс [36] указывает, что при добавлении жирных кислот к раствору алкоголятов алюминия в минеральном масле также образуются алюминиевые мыла. Алюминиевые мыла необходимого качества приготовляют по этому методу, как правило, в практически безводных средах. Таким образом, получают жидкий раствор стеарата алюминия в масле. При добавлении к нему примерно 0,1% воды можно получить плотную консистентную смазку. Например, в случае смешения при температуре 55° 2,8 части бутилата алюминия, 90 частей минерального масла и 9,7 части безводной стеариновой кислоты образуется жидкая смесь. При добавлении к этой смеси влаги она превращается в консистентную смазку. Имеются указания, что подобная жидкая смазка может быть введена в трудно доступные узлы трения, где она в результате адсорбции атмосферной влаги приобретает пластичность.

Ценность алюминиевых мыл для производства консистентных смазок в большой степени зависит от трех факторов:

1) состава жирных кислот, применяемых для получения мыла;
2) соотношения содержания алюминия и жирных кислот в мыле и
3) состава и содержания примесей.

Большинство алюминиевых мыл, используемых для производства консистентных смазок, называют условно стеаратами алюминия. Этот термин

можно считать родовым, имея в виду алюминиевые мыла, полученные омылением товарных стеариновых кислот. Такие кислоты, представляющие смеси жирных кислот животного, растительного или морского происхождения, содержат обычно от 12 до 22 углеродных атомов. Состав товарных стеариновых кислот изменяется в зависимости от источника их получения.

Известны различные сорта стеаратов алюминия. Вероятно, что для их получения используют различные комбинации жирных кислот. Вначале стеараты алюминия, предложенные для производства консистентных смазок, получали на базе стеариновой кислоты двойного или тройного прессования. Позднее, при производстве стеарата алюминия стали использовать соответствующие индивидуальные жирные кислоты.

В области разработки рецептур смесей жирных кислот, применяемых для производства стеарата алюминия, была проделана большая работа. Стинглей [62] сообщает, что алюминиевые консистентные смазки, загущенные эвтектической смесью пальмитата и дистеарата алюминия, обладают лучшими высокотемпературными свойствами, чем смазки на индивидуальных стеарате или пальмитате алюминия. При исследовании [45, 53] способности алюминиевых мыл загущать низкокипящие углеводороды была установлена целесообразность использования лаурата алюминия. В настоящее время это мыло вводят в некоторые сорта стеарата алюминия. Алюминиевое мыло этилгексановой кислоты, выпускаемое под названием октаната алюминия, в производстве консистентных смазок применяется в ограниченном количестве. Это мыло может применяться при изготовлении некоторых специальных продуктов. Только что упомянутые комбинации мыл сообщают высокую загущающую способность выпускаемым в настоящее время стеаратам алюминия. Один из сортов товарных алюминиевых мыл [2] содержит от 0,5 до 20% алюминиевого мыла димеризованных непредельных жирных кислот.

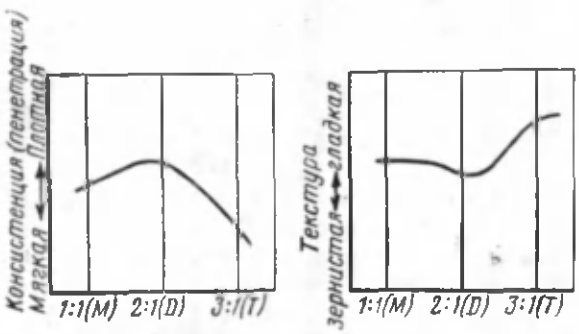


Рис. 70. Изменение свойств алюминиевых смазок при их загущении моно-, ди- и тристеаратом алюминия [48].

M — моно-; D — ди-; *T* — тристеарат.

Для приготовления оптимальной комбинации мыл жирных кислот в процессе производства алюминиевых консистентных смазок на некоторых заводах применяют смеси алюминиевых мыл, получаемых с разных заводов.

Доля алюминия, связанного или присутствующего в стеарате алюминия, также влияет на прочность геля, получаемого при диспергировании мыла в минеральном масле. Имеются товарные алюминиевые мыла, которые по химическому составу соответствуют приблизительно моностеарату, дистеарату и тристеарату алюминия. Установлено, что на моностеарате алюминия получаются очень густые смазки, а при применении тристеарата алюминия — жидкие системы. Можно предположить, что при использовании дистеарата алюминия образуются смазки, имеющие промежуточные свойства. Однако кривая, представленная на рис. 70, не подтверждает этой гипотезы. Большинство сортов стеарата алюминия, рекомендуемых для производства консистентных смазок, соответствует примерно дистеарату алюминия. Состав товарных алюминиевых мыл различных типов представлен в табл. 45.

Лаборатория, в которой были получены кривые, представленные на рис. 70, следующим образом характеризует их: «Эти кривые выражают изменение свойств смазок при применении для загущения данного масла

Таблица 45

Состав моно-, ди- и тристеаратов алюминия

Соединение	Al_2O_3, %	Водорастворимые соли, %	Соединения, экстрагируемые ацетоном,[1] %	Вода, %	Зола, %	Свободная стеариновая кислота, %	Температура размягчения, °С	Температура плавления, °С
Моностеарат алюминия[2]	14—15	0,5—1	6,5—7,5	0,5—1	—	—	190—200	—
То же[3]	—	0,5	—	<0,5	12,6	4,7	—	173
Дистеарат алюминия[2]	8,4—8,7	0,5—1	6—7	0,5—1	—	—	155—160	—
То же[3]	—	0,2	—	<0,5	7,1	14,0	—	135
»		0,2	—	<0,5	8,4	8,9	—	145
»	—	0,2	—	<0,5	9,1	6,5	—	160
Тристеарат алюминия[2]	6—6,5	0,5—1	24—25	0,5—1	—	—	105—110	—
То же[3]	—	0,1	—	<0,5	5,7	28,4	—	113

[1] Иными словами, свободные жирные кислоты.
[2] Бюллетень металлических мыл. Mallinckrodt Chemical Works, 1946.
[3] Бюллетень 46-1, Witco Chemical Company.

Примечание. Состав мыл, выпускаемых в последнее время, может отличаться от приведенных в таблице ввиду использования других комбинаций жирных кислот.

равных количеств мыл, отличающихся только по содержанию окиси алюминия. Было установлено, что в данных условиях продукт, близкий по составу к дистеарату алюминия, образует более прочный гель. Увеличение зернистости смазки, как правило, соответствует применению дистеарата алюминия. На мылах, близких по составу к моностеарату, часто получаются смазки, не соответствующие по текстуре тем, получения которых можно было бы ожидать, исходя из их консистенции, что и было принято во внимание при построении кривой, представленной на рис. 70».

Вода в стеарате алюминия может рассматриваться как посторонняя примесь. Содержание ее в товарных мылах почти постоянно и редко достигает 1%. Алюминиевые мыла при хранении в условиях высокой влажности адсорбируют влагу. Поэтому при хранении в негерметичной таре содержание влаги в стеарате алюминия увеличивается.

К другим посторонним примесям, количество которых также не должно превышать установленную норму, относятся растворимые соли, в частности, сульфаты, не отмытые после осаждения алюминиевого мыла. Считают, что присутствие этих солей понижает когезионные свойства алюминиевых смазок. В больших количествах они могут действовать как абразивные вещества. В алюминиевых мылах почти всегда присутствуют свободные жирные кислоты, которые вряд ли могут быть отнесены к примесям. Присутствие жиров или глицерина можно ожидать лишь тогда, когда омыляемый материал, из которого было получено мыло, состоял из глицеридов жирных кислот. Поэтому ни жиры, ни глицерин не могут присутствовать в алюминиевых мылах, получаемых по реакции двойного обмена. Присутствие натриевого мыла в товарных стеаратах алюминия практически исключено.

Стеарат алюминия может содержать частицы мыла различного размера. Чем мельче эти частицы, тем больше тенденция мыл к пылеобразованию и, кроме того, тем хуже смачиваемость частичек мыла маслом. Однако смоченные мелкие частицы диспергируются в масле несколько легче, чем частицы большего размера. Сплавленный стеарат алюминия вряд ли может быть диспергирован в масле. Это относится к переплавленному алюминие-

вому мылу, при охлаждении которого образуется твердая стекловидная масса.

В порошкообразное мыло для улучшения качества консистентных смазок, получаемых на стеаратах алюминия, иногда могут добавляться присадки. Так, для получения более вязких и тягучих консистентных смазок предлагалось применять глицерин. Было также рекомендовано [41] перед высушиванием алюминиевого мыла вводить в него латекс каучука. Введение латекса увеличивает тягучесть консистентной смазки.

3. МАСЛА, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ АЛЮМИНИЕВЫХ СМАЗОК. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Практически любое смазочное масло может быть загущено стеаратом алюминия. Способ производства, а также свойства готовой смазки зависят от сорта применяемого масла. Можно привести некоторые общие правила, характеризующие влияние происхождения и вязкости смазочных масел на свойства алюминиевых консистентных смазок.

1. Обычно при использовании масел из парафинистых нефтей или масел селективной очистки получаются более плотные консистентные смазки. На маслах из мидконтинентских нефтей, нефтей побережья Мексиканского залива и нефтей нафтенового и асфальтового оснований получаются мягкие алюминиевые консистентные смазки, что связано с понижением прочности геля.

2. Многие высоковязкие масла обладают высокой растворяющей способностью и задерживают кристаллизацию алюминиевых мыл в большей степени, чем маловязкие масла. Поэтому при применении вязких масел образуются более мягкие и гладкие смазки.

3. На маловязких маслах (вязкость около 20 *сст* при 37,8°) образуются хрупкие алюминиевые консистентные смазки, часто отличающиеся склонностью к отделению масла.

4. При загущении алюминиевыми мылами масел из парафинистых нефтей, как правило, получаются прозрачные и просвечивающие консистентные смазки. При введении алюминиевых мыл в маловязкие масла из любой нефти, как правило, образуются более прозрачные продукты, чем на более вязких маслах.

5. При загущении неочищенных или плохо очищенных масел стеаратом алюминия консистентные смазки могут и не образовываться. Причиной этого могут быть полярные соединения, которые препятствуют процессу гелеобразования. Особенно вредными в указанном отношении являются некоторые сернистые и азотистые соединения.

Оптимальная температура образования геля или температура образования структуры алюминиевой консистентной смазки, по-видимому, зависит от типа применяемого минерального масла, однако общие закономерности в этом вопросе до сих пор еще не найдены.

Выбор масел для производства алюминиевых консистентных смазок зависит от их стоимости, ресурсов и требований, предъявляемых к готовой смазке. Последнее хорошо иллюстрируется в последующих разделах.

4. ТОВАРНЫЕ СОРТА СТЕАРАТА АЛЮМИНИЯ

Качество различных сортов стеарата алюминия определяют простыми лабораторными методами. Для проведения сравнительных испытаний можно приготовить образцы консистентных смазок, полученные на данном масле и нескольких различных стеаратах алюминия. Компоненты смазки нагревают при непрерывном перемешивании до определенной температуры (обычно 150°). Затем смазку выдерживают в течение ночи в печи, нагретой до 65—100°, или в изотермическом баке до комнатной температуры для образования нужной структуры. В готовых перемешанных образцах

смазок определяют консистенцию, а также другие показатели. Безусловно, чем ближе методика изготовления соответствует заводским условиям, тем более надежными будут полученные результаты.

В настоящее время разработана [48] опытная установка для варки смазок (рис. 71 и 72). Следует отметить, что при помощи этого оборудования могут быть изготовлены в одинаковых условиях подогрева и перемешивания одновременно от одного до шести образцов смазки. Температуру с помощью



Рис. 71. Лабораторная установка «Маллинкродт» для варки консистентных смазок.

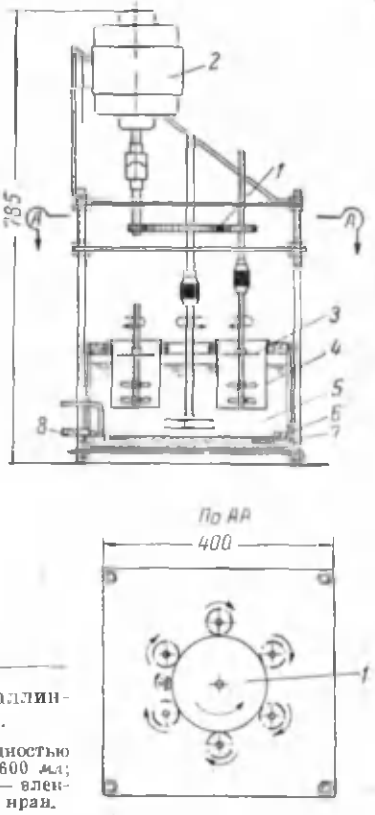


Рис. 72. Схема лабораторной установки «Маллинкродт» для варки консистентных смазок.

1 — шестеренчатый привод; *2* — электромотор мощностью 1/3 *л. с.*; *3* — отражатель; *4* — котелок емкостью 600 *мл*; *5* — масляная баня; *6* — охлаждающий змеевик; *7* — электрический кольцевой подогреватель; *8* — сливной кран.

трансформатора «Вариак» повышают примерно на 3° в минуту до достижения 145°. При этой температуре смазки выдерживают в течение 15 мин. Затем образцы смазки переносят в термостат, оборудованный паровыми змеевиками и нагретый до 120°, где выдерживают приблизительно 1 час. По истечении этого времени термостат охлаждают до комнатной температуры. Скорость охлаждения составляет примерно 5,5° в 1 час.

5. ПРИСАДКИ И МОДИФИКАТОРЫ СТРУКТУРЫ В АЛЮМИНИЕВЫХ СМАЗКАХ

К алюминиевым смазкам в процессе производства для улучшения структуры или придания желаемых свойств часто добавляют небольшие количества различных присадок. Большинство соединений, применяемых для этих целей, рассматривается в разделах, посвященных структуре смазок, однако для полной характеристики рецептур и свойств алюминиевых консистентных смазок необходимо этому вопросу уделить внимание и в настоящей главе.

Одной из функций присадок является увеличение пластичности консистентных смазок. Для этого может использоваться большое количество веществ, однако к их выбору следует подходить с большой осторожностью.

В случае применения подобных присадок в избыточных количествах готовая смазка может сильно размягчиться и даже перейти в жидкое состояние. К пластифицирующим присадкам относятся различные жирные кислоты, глицериды, спирты, амины, фенолы и некоторые органические кислоты (нафтеновые), отдельные алюминиевые мыла (нафтенат алюминия и алюминиевые мыла непредельных жирных кислот). Можно также указать на цинковые, магниевые, кальциевые и некоторые другие металлические мыла. Применение в смазках пластификаторов, как правило, уменьшает отделение масла.

Присадки в алюминиевых консистентных смазках применяют также для увеличения тягучести готового продукта. К таким присадкам относятся латекс или растворы натурального каучука в масле, однако эти вещества легко теряют эффективность под действием тепла или в результате окисления. Наиболее распространенной присадкой этого типа является полиизобутилен среднего молекулярного веса, превышающего 30 000. Этот полимер имеет плохую термическую и механическую стабильность, поэтому его следует замешивать в смазку на холоду. В условиях хранения полиизобутилен более стабилен, чем натуральный каучук.

Антикоррозионные присадки в алюминиевых консистентных смазках обычно не применяют. Это связано, между прочим, с тем, что алюминиевые смазки используют в узлах трения, в которых смазочный материал часто заменяют, как, например, в шасси автомашин. При наличии в алюминиевых консистентных смазках свободных жирных кислот эффективность большинства антикоррозионных присадок понижается. Противозадирные присадки к алюминиевым консистентным смазкам добавляют редко, так как условия их применения не предъявляют особых требований к противозадирным свойствам смазочных материалов.

6. СТРУКТУРА АЛЮМИНИЕВЫХ СМАЗОК

Теоретические вопросы, связанные со структурой алюминиевых смазок, рассмотрены в гл. 2, поэтому здесь даны только краткие выводы, касающиеся изготовления алюминиевых смазок, и связи их смазочных свойств со структурой.

Алюминиевые мыла рассматриваются как полимеры, которые при нагревании в среде смазочного масла разрушаются с образованием жидкой дисперсной мыльно-масляной системы. При охлаждении полимерная структура мыла восстанавливается и цепи полимера агрегируются. Вопрос о том, имеют ли такие агрегаты волокнистое или аморфное строение, остается открытым. Дин [24] указывает на наличие в алюминиевых консистентных смазках нитей или волокон мыла. Фаррингтон [25а] в пояснениях к микрофотографиям структуры мыла в алюминиевых смазках писал: «При этом увеличении волокон мыла не видно. Возможно, при большем увеличении будет найдено, что видимые аморфные круглые частички состоят из чрезвычайно мелких волокон». Имея в виду это обстоятельство, более правильно говорить о мыльных агрегатах как о полимерных цепях.

Полимерные цепи могут присоединяться друг к другу в точках контакта с образованием решетки из мыльных агрегатов. Химические связи также способствуют образованию и сохранению мыльной структуры, удерживающей масло в смазке.

Рост агрегатов зависит от природы компонентов алюминиевых смазок, а также от их обработки. На конечную структуру смазки влияют тип мыла и масла, а также любые присадки и примеси. Более того, по-видимому, существуют оптимальные условия производства, способствующие образованию наиболее желательной структуры полимерных агрегатов.

7. СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВЫХ СМАЗОК

Ниже перечисляются некоторые характерные свойства консистентных смазок, содержащих стеарат алюминия.

1. Прозрачность при приготовлении на слабо окрашенных маслах.
2. Гладкая текстура.
3. Отсутствие влаги.
4. Нерастворимость в воде.
5. Температура размягчения, превышающая 75° (за исключением жидких и полужидких продуктов).
6. Большая консистентность по сравнению с обычными бариевыми, кальциевыми, стронциевыми или натриевыми консистентными смазками, содержащими одинаковое количество мыла.

Перечисленные, а также другие свойства алюминиевых консистентных смазок зависят как от их состава, так и от способа производства.

Прокачиваемость при низких температурах в значительной степени зависит от вязкости и температуры застывания масла, применяющегося для получения консистентных смазок. Наряду с этим Ренер и Робинзон [56] установили, что алюминиевое мыло по сравнению с кальциевыми, литиевыми и натриевыми мылами оказывает наибольшее влияние на эффективную вязкость консистентных смазок. Другая группа исследователей [1], изучавшая алюминиевые, кальциевые и натриевые консистентные смазки, пришла к тем же выводам. Антиокислительная стабильность алюминиевых консистентных смазок зависит как от свойств входящих в их состав компонентов, так и от наличия или отсутствия ингибиторов окисления. Наибольшее влияние на антиокислительную стабильность смазок оказывает тип применяющегося смазочного масла, так как жирная кислота, входящая в состав мыла, состоит в основном из предельных соединений и не содержит высоконепредельных радикалов. В большинстве алюминиевых консистентных смазок применение антиокислительных присадок излишне. В случае необходимости могут использоваться антиокислители, применяемые для других смазок.

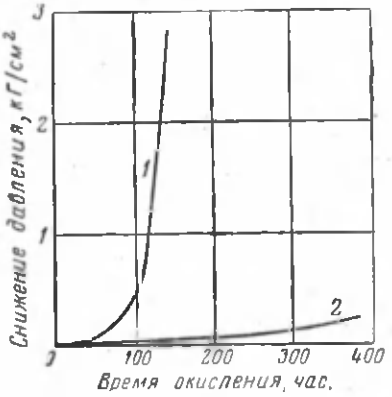


Рис. 73. Кинетика окисления смазки в присутствии 2,5% медного сплава в приборе Норма-Гофман при давлении 7,7 *кГ/см²* и 65° [28].

1 — алюминиевая смазка; *2* — алюминиевая смазка с антиокислительной присадкой [28].

На рис. 73 представлены результаты оценки стабильности обычной и ингибитированной алюминиевых консистентных смазок. Отметим, что Фрезер [28] показал возможность стабилизировать алюминиевые консистентные смазки, даже работающие в присутствии катализаторов окисления (медные сплавы). Паркер и Вагнер [55] сообщают о том, что при испытании алюминиевой смазки, изготовленной на пенсильванском масле и, очевидно, не содержащей ингибиторов окисления, падение давления кислорода в бомбе (очевидно, за 100 час.) составляло не более 0,2 *кГ/см²*.

Большинство алюминиевых консистентных смазок имеет неудовлетворительную механическую стабильность. По данным Паркера и Вагнера [55], механическая стабильность может быть улучшена путем подбора надлежащего сорта стеарата алюминия. О возможности получения механически стабильных алюминиевых смазок свидетельствует тот факт, что разница в пенетрации одного образца смазки после 60- и 5000-кратного перемешивания в мешалке от пенетрометра составила всего 30 единиц. Такое высокое качество смазки связано с подбором оптимального состава жирных кислот, использованных для получения алюминиевого мыла.

Алюминиевые консистентные смазки отличаются большей тиксотропностью, чем смазки, содержащие мыла других оснований, однако степень их тиксотропности не очень велика. Тиксотропия свойственна почти всем консистентным смазкам. При этом для различных мыльных смазок характерны определенные интенсивности снижения вязкости при механическом воздействии и скорости восстановления консистенции при отдыхе. На рис. 74 показан характер восстановления консистенции смазки в течение 70 мин. В этих условиях пенетрация алюминиевых консистентных смазок изменяется в большей степени, чем любых других продуктов, не считая колесных смазок и смазок, содержащих баритные мыла.

Большая тиксотропность характерна для алюминиевых консистентных смазок и зависит от их состава. Так, Бонер [15] установил, что восстановление трех различных алюминиевых смазок продолжалось в течение по крайней мере 15 дней по-разному. Из табл. 46 можно видеть результаты исследования тиксотропных свойств этих продуктов. Тиксотропные свойства не связаны ни с прокачиваемостью алюминиевых консистентных смазок, ни с их вытеканием из узлов трения.

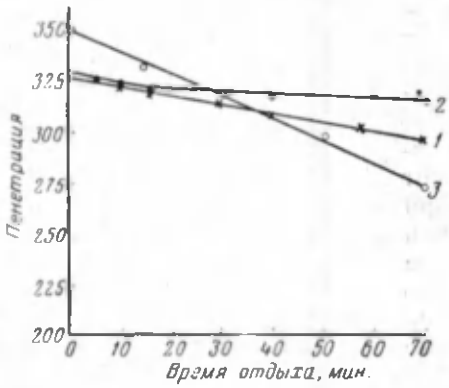


Рис. 74. Тиксотропное восстановление алюминиевых смазок.

1 — масло, $\nu_{37,8°}$ = 65 *сст*, загущенное 11% алюминиевого мыла; *2* — масло, $\nu_{98,9°}$ = 20 *сст*, загущенное 10% алюминиевого мыла; *3* — масло, $\nu_{98,9°}$ = 13 *сст*, загущенное 6% алюминиевого мыла.

В правильно приготовленных алюминиевых консистентных смазках не приходится опасаться отделения масла. Однако в случае смазочных материалов, содержащих маловязкие масла, загущенные небольшим количеством мыла, часто наблюдается некоторое отделение масла. В консистентных смазках, полученных на маслах парафинистых нефтей, почти всегда наблюдается отделение масла. На отделение масла влияет технология производства (скорость охлаждения) смазки. Добавление от 2 до 5% насыщенных жирных кислот (считая на мыло) часто способствует снижению отделения масла. При применении масел вязкостью 215—450 *сст* при 37,8°, особенно масел из нафтеновых нефтей, отделения масла, как правило, не наблюдается.

Таблица 46

Тиксотропные свойства алюминиевых консистентных смазок

Мыльный загуститель	Содержание загустителя, %	Пенетрация		
		после 60-кратного перемешивания	через 15 дней отдыха	изменение пенетрации, %
Стеарат алюминия . .	6	350	260	27,1
То же	10	330	243	26,4
»	11	325	255	21,5

К недостаткам алюминиевых консистентных смазок относится изменение их текстуры при повышении температуры. При нагреве обычных пластичных алюминиевых смазок они приобретают каучукоподобную

структуру, характеризующуюся высокой когезией. Это явление наблюдается у большинства алюминиевых смазок при 80° или выше, в некоторых случаях такой переход происходит при более низкой температуре (70°). В каучукоподобном состоянии алюминиевая консистентная смазка плохо прилипает к металлу и не выполняет функций смазочного материала. Физические свойства алюминиевой смазки, перешедшей в каучукоподобное состояние и затем охлажденной, зависят от скорости охлаждения и интенсивности перемешивания во время охлаждения. Зависимость эффективной вязкости алюминиевой консистентной смазки от температуры в сравнении с кальциевыми и натриевыми консистентными смазками показана на рис. 20. *Эта алюминиевая смазка переходит в каучукоподобное состояние*, по-видимому, при температуре 55°.

8. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЕВЫХ СМАЗОК

Некоторые общие сведения о производстве консистентных смазок приведены в гл. 5, посвященной технологическим процессам. В этом разделе содержится более подробная информация применительно к отдельным типам алюминиевых смазок. Первая стадия производства алюминиевой консистентной смазки состоит во введении в варочный котел всего или части требующегося смазочного масла. Целесообразнее использовать вначале не более половины масла, так как в этом случае опасность выброса масла при вспенивании снижается и облегчается регулирование температуры путем добавки в котел холодного масла. Начальная температура масла в котле должна быть не выше 65°. Следует иметь в виду, что при использовании высоковязких масел легкое перемешивание достигается при температурах не ниже 55°. Если в варочном котле требуется приготовить смесь смазочных масел, то более химически стабильное масло должно загружаться в первую очередь. Если в числе смешиваемых масел имеется масло с низкой температурой вспышки, то оно должно вводиться в котел последним.

Следующая операция при приготовлении алюминиевых смазок заключается во введении сухого или предварительно смоченного мыла в масло. Иногда сухой стеарат алюминия засыпают в котел через загрузочный желоб, оборудованный фильтром (сеткой). Алюминиевое мыло может быть смешано с частью масла в быстроходной крыльчатой мешалке. Образующаяся при этом суспензия подается в варочный котел. Наилучшим методом подготовки суспензии является тот, который связан с минимальным пылеобразованием. Следует иметь в виду, что мыльная пыль образует с воздухом взрывчатую смесь.

После введения стеарата алюминия мыльно-масляную суспензию перемешивают до получения однородной смеси мыла и масла так, чтобы все комки мыла были разрушены до начала подогрева. Интенсивность перемешивания при этом должна быть максимальной. Если после нагрева суспензии выше 85—88° в ней будут оставаться комки мыла, то гелеобразование будет происходить только на их внешней поверхности. В середине комка мыло будет оставаться неизменным, и полнота использования загустителя снизится. Кроме того, при этом получается неоднородная консистентная смазка, которую необходимо пропускать через фильтр.

Нагрев обычно начинают сразу же после образования однородной смеси мыла и масла, хотя удовлетворительные результаты могут быть получены и в том случае, когда приготовленная смесь предварительно будет выдержана в течение суток. После перемешивания в течение 2 час. при 65° мыльно-масляная смесь в некоторой степени упаривается. В процессе получения смеси алюминиевого мыла и масла не происходит никаких химических реакций. На этой стадии необходимо добиваться лишь тщательного диспергирования мыла за счет нагрева смеси. Если в алюминиевом мыле содержится более 0,5% влаги и ее не удается удалить при температуре 65°,

то необходимо повысить температуру до 75° и тщательно перемешать мыльно-масляную смесь, что способствует удалению влаги. Если при температуре начала гелеобразования в смеси содержится 1,5% или более влаги, считая на мыло, то готовая смазка будет менее густой. Это, несомненно, связано с гидролизом мыла или, как объясняет Дин [24], со способностью гидроксильной группы воды координироваться с атомом алюминия, что вызывает расщепление полимерных цепей алюминиевого мыла.

При нагревании смеси стеарата алюминия и масла могут наблюдаться различные фазовые переходы. На температуру этих переходов влияет состав стеаратов алюминия, применяемое масло, присадки, технологическое оборудование и способ производства смазки.

Простой и удобный метод наблюдения за образованием геля стеарата алюминия в масле был разработан на одном из заводов [48]. В нагреваемую смесь погружают кусок плотной бумаги или картона. До начала структурообразования жидкость легко впитывается в бумагу, которая становится прозрачной. По мере структурообразования смазки ее пенетрация будет снижаться. При достижении максимальной прочности геля бумага перестанет пропитываться маслом. По мере разжижения геля при дальнейшем нагревании пенетрация его увеличится, и опущенная в него бумага будет становиться более прозрачной. Чувствительность испытания зависит от концентрации стеарата алюминия и вязкости масла.

Когда температура в варочном котле достигнет 65—80°, наблюдается образование слабо структурированного геля. В этих условиях в проходящем свете смесь остается непрозрачной, по-видимому, вследствие того, что часть мыла еще не диспергировалась. При наличии избытка влаги на этой стадии может происходить вспенивание. При температуре 80—100° масса в котле начнет осветляться, однако она все еще представляет слабый гель. При температуре 100—110° смесь становится очень вязкой и находится в этом состоянии до температур 115—150°, при которых начинается некоторое ее разжижение. После получения вязкого геля часто необходимо снизить скорость перемешивания.

Один из технологов, работающий с алюминиевыми смазками [48], указывает: «На основании экспериментальных лабораторных данных установлено, что консистенция смазок (алюминиевого основания) почти не зависит от скорости нагрева в пределах от 1,6 до 6,7° в минуту при условии эффективного перемешивания смазки».

Максимальная температура нагрева смеси алюминиевого мыла и масла зависит от применяемого технологического оборудования и последующей обработки смазки. Некоторые операторы нагревают смазку до 120°, однако обычно температура нагрева изменяется в пределах 135—150°. Как правило, мыльно-масляную смесь выдерживают при максимальной температуре от 30 мин. до 2 час. Установлено, что при такой термической обработке получается более стабильная консистентная смазка с высокой консистенцией. Представляют интерес сведения [48], касающиеся влияния высокой температуры на свойства алюминиевых смазок: «Выдерживание смазки при температуре выше 120° в течение 24 час. не оказывает никакого вредного действия, если не считаться с возможностью окисления кислородом воздуха. При этом смазки иногда загустевают». Клемгард [37] установил, что для обезвоживания целесообразно нагревать смесь стеарата алюминия и минерального масла до 170—290°, при этом оптимальная температура равняется 220°.

В случае применения масел, темнеющих при нагревании, процесс изготовления смазки лучше всего проводить при возможно более низких температурах. Отметим также, что если сливная труба из котла имеет малый диаметр, а смазочный материал приходится перекачивать на достаточно большое расстояние, то может возникнуть необходимость в подогреве сливаемой смазки до температуры не ниже 160°.

Присадки могут добавляться в любой момент до начала охлаждения смазки, однако наиболее желательно добавлять их перед окончанием выдержки смазки при высокой температуре. Для равномерного распределения присадок в смазке, по-видимому, достаточно перемешивание в течение 30 мин. Эффективность действия добавок, подобных присадке «Паратак», снижается при продолжительном нагреве и перемешивании, и поэтому они должны находиться в котле в течение возможно более короткого периода.

Следует иметь в виду, что в случае добавления больших количеств жирных кислот температуры фазовых переходов смазок, загущенных стеаратом алюминия, понижаются и мыльно-масляная смесь переходит в вязкую жидкость при температуре 120° и ниже.

Считают, что пропускание смеси стеарата алюминия и масла непосредственно после загрузки котла через перетирочную машину на холоду снижает максимальную температуру варки до 115 или 120° [49]. Мыльно-масляная смесь циркулирует через перетирочную машину до тех пор, пока температура смеси в котле не повысится до 65°; в этот момент перемешивание прекращают. Предполагается, что при этом уменьшается время изготовления смазки и экономится топливо. Возможно, что перетирание смеси способствует более быстрому набуханию частиц мыла в масле за счет интенсивного механического перемешивания.

При производстве алюминиевых консистентных смазок с использованием гомогенизатора «Корнелл» [22] мыло вначале смешивают с 50% общего количества масла. Эту смесь нагревают до 65—70°, после чего пропускают через гомогенизатор. Первая порция перекачиваемой через гомогенизатор мыльно-масляной смеси рециркулируется до тех пор, пока температура в гомогенизаторе не достигнет 65°. После этого через гомогенизатор и варочный котел пропускают остальную часть смеси. В гомогенизаторе поддерживают остаточное давление 75—50 *мм* рт. ст., в результате чего мыльно-масляная смесь не только освобождается от воздуха, но и обезвоживается. Использование этого оборудования способствует диспергированию мыла. Указывают, что при проведении технологического процесса по указанной схеме смазку требуется подогревать перед охлаждением до 105—115°.

9. ОХЛАЖДЕНИЕ АЛЮМИНИЕВЫХ СМАЗОК

Режим охлаждения алюминиевых консистентных смазок является таким же важным фактором, как и правильный выбор рецептуры. В настоящее время используют различные методы охлаждения алюминиевых смазок.

На многих заводах горячую консистентную смазку сливают в неглубокие противни, в которых ее оставляют в спокойном состоянии до перехода из каучукообразного состояния в пластичный гель. Глубина противней изменяется от 75 до 150 *мм*. После наполнения их укладывают ярусами на стеллажи, обеспечивающие свободную циркуляцию воздуха. Консистенция получающейся смазки зависит от скорости охлаждения. Поэтому на некоторых заводах с целью обеспечения равномерного охлаждения смазки стеллажи устанавливают в помещениях с кондиционируемым воздухом. В других случаях применяют обдув противней вентилятором.

Оптимальная температура образования структуры консистентной смазки зависит от природы применяемого масла и мыла, а также от наличия присадок. Миних [48а] утверждает, что эта температура для большинства алюминиевых консистентных смазок лежит между 80 и 60°. Чаще всего эта температура близка к 65° (или ниже), а для некоторых смазок равняется даже 45°. Предполагают, что можно достигнуть экономии времени за счет быстрого охлаждения смазочного материала примерно до 95° перед его загрузкой в противни.

Время охлаждения смазки в противнях обычно 12—15 час. Установлено, что температура в противнях с горячей алюминиевой смазкой падает за 12 час. от 120 до 65° почти равномерно. Следующие 8 час. темпера-

тура в среднем снижается на 2,8° в 1 час. Некоторые смазки выгружают из противней при температуре 65°, однако в большинстве случаев смазочный материал должен иметь температуру 45—50°. Консистентные смазки после охлаждения в противнях перегружают в бункеры, оборудованные насосами и фильтрами. После фильтрации готовую смазку направляют на хранение или на расфасовку. Непосредственно перед этим из смазки под вакуумом может быть удален увлеченный ею воздух. В консистентных смазках с регламентированной прозрачностью присутствие воздуха ухудшает этот показатель и поэтому деаэрация алюминиевых смазок весьма желательна.

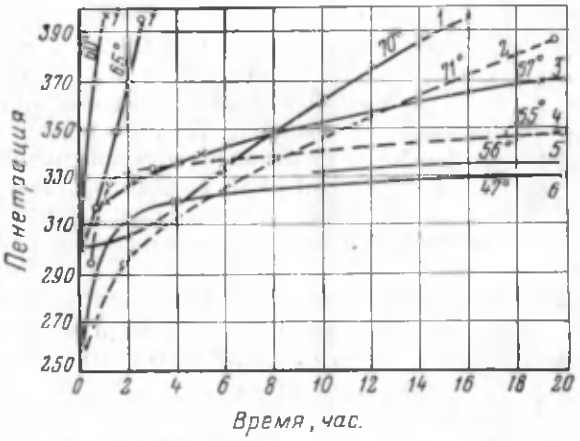


Рис. 75. Влияние присадок и температуры структурообразования на изменение пенетрации смазок, загущенных товарными алюминиевыми мылами (температуры процесса структурообразования указаны на кривых).

1 — стеарат алюминия C_2; *2* — стеарат алюминия C_3; *3* — стеарат алюминия C_4; *4* — стеарат алюминия C_1; *5* — стеарат алюминия C_1 (7%), нафтенат алюминия (0,7%), олеинован кислота (1%); *6* — стеарат алюминия C_2 (7%), нафтенат алюминия (0,7%), олеинован кислота (1%).

Ввиду того, что охлаждение в противнях требует длительного времени и больших помещений, предлагалось использовать другие способы охлаждения смазок. На одном заводе смазка охлаждалась водой, подаваемой в рубашку котла, при непрерывном перемешивании. Температура смазки при этом снижалась примерно за полчаса от 145 до 80°. Охлажденная смазка направлялась на расфасовку. Консистенция смазок, изготовленных на минеральных маслах нафтенового основания, после их охлаждения в таре становится достаточно однородной. Однако в случае использования масла из парафинистых нефтей получают зернистые смазки. Для устранения зернистости время охлаждения смазки в котле необходимо увеличить до 2 час. или более.

В некоторых случаях консистентные смазки заливают непосредственно в тару при температуре примерно 110°. При этом к алюминиевому мылу добавляют модификаторы структуры, однако такая смазка при заливе в тару большой емкости в центре будет менее густой, чем по краям. Изменение консистенции в разных местах тары будет менее заметным для более мягких смазок.

При достаточном снижении температуры структурообразования охлаждение алюминиевых консистентных смазок в таре может дать удовлетворительные результаты. Под температурой структурообразования (переходной температурой) подразумевается точка, при которой вязкий жидкий раствор мыла в масле переходит в гель благодаря кристаллизации мыла. Присадкой, снижающей переходную температуру [48], считают диизобутилфенол. Температура структурообразования типичного стеарата алюминия в масле может быть снижена от 65—70° до 45—50° (или даже ниже) в результате добавки примерно 10% (считая на стеарат алюминия) нафтената алюминия, олеата алюминия, нафтеновой или олеиновой кислот [68].

Кривые, представленные на рис. 75, иллюстрируют влияние таких присадок на температуру структурообразования.

Для модификации алюминиевого мыла, диспергированного в минеральном масле, в одном случае [31] применяли диамилфенол. Смазку охлаждали от 50 до 40° за счет добавки твердой углекислоты в количестве от 0,5 до 3% вес. Введенный сухой лед, раздробленный на куски размером 6,4 *мм* или

меньше, отнимал от 2270 *кг* смазки примерно 5450 *ккал*; при применении в тех же условиях охлаждающей водяной рубашки отнимается около 6400 *ккал*.

Для охлаждения специальных алюминиевых консистентных смазок рекомендовалось выливать их на металлические ленты [13], а также использовать трубчатые холодильники [64].

Некоторые процессы производства алюминиевых консистентных смазок предусматривают выдерживание частично охлажденной смазки в изотермических баках или котлах при определенной температуре (45—65°). Предварительно смесь охлаждают до нужной температуры любым способом, при этом целесообразно применение аппарата «Вотатор». На одном заводе [5] в качестве камер для гелеобразования применяют колонны с рубашкой, состоящие из труб диаметром 305 *мм* и высотой от 2,5 до 3 *м*. В другом случае для этой цели применяют высокие резервуары прямоугольного сечения, каждый из которых вмещает 2500 *кг* смазки. Резервуары устанавливают вплотную и изолируют друг от друга и снаружи теплоизолирующим слоем толщиной 50 и 75 *мм* соответственно. Смазку выдерживают в этих резервуарах от 12 до 20 час.

На других установках для охлаждения мыльно-масляной смеси применяют шнековые скребковые холодильники. В одном случае [68] горячую консистентную смазку прокачивают из варочного котла через такой холодильник и обратно в котел до тех пор, пока вся масса не охладится до температуры структурообразования. Затем циркуляцию смазки прекращают. По истечении времени, достаточного для завершения процесса структурообразования, готовую смазку удаляют из котла.

10. МЕХАНИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА И ФИЛЬТРАЦИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ СМАЗОК

После завершения структурообразования алюминиевые консистентные смазки направляют на расфасовку. На некоторых заводах готовые смазки перед упаковкой для улучшения текстуры и удаления примесей дополнительно перемешивают и фильтруют. При этом неоднородность смазки уменьшается; одновременно снижается ложная консистенция, присущая свежеохлажденным алюминиевым консистентным смазкам. Если смазку предварительно направляют в резервуар для хранения, при подаче на расфасовку ее опять фильтруют.

Для фильтрации смазку помещают в бункер, из которого ее с помощью шестеренчатого или ротационного насоса продавливают через сетчатый фильтр (40 меш и выше). В некоторых случаях для повышения однородности готовой смазки ее пропускают через гомогенизатор. Интенсивное перетирание алюминиевых консистентных смазок нежелательно, так как оно может привести к ненормальному размягчению смазки. В случае применения присадки «Паратак» перетирание приводит к снижению эффективности ее действия.

Хултон и сотрудники [34] для механической обработки готовой смазки применяли аппарат «Вотатор».

Было установлено, что после пропускания через аппарат неоднородного геля алюминиевого мыла в масле (содержащего свободное масло) образуется гладкая смазка, не выделяющая масла. Предложен метод производства смазок [22], заключающийся в диспергировании алюминиевого мыла в небольшом количестве масла и последующем охлаждении этой смеси. Холодный мыльный концентрат смешивают с требуемым количеством масла при комнатной температуре в гомогенизаторе, в результате чего образуется гладкая однородная смазка.

В другом случае [3] горячая мыльно-масляная смесь подается в камеру, в которой непрерывно циркулирует холодное масло. При охлаждении

образуется хрупкий гель, который после интенсивного перемешивания с маслом приобретает гладкую структуру.

При механической обработке следует избегать излишнего перемешивания охлажденной алюминиевой консистентной смазки. В противном случае в смазку будет замешиваться воздух, который ухудшает ее прозрачность. Увлеченный в процессе перемешивания воздух удаляют в специальном оборудовании для деаэрации смазки (в гомогенизаторе).

11. НЕПРЕРЫВНЫЙ ПРОЦЕСС ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЕВЫХ СМАЗОК

Сведения о процессах производства, предусматривающих непрерывный нагрев смеси стеарата алюминия и масла и ее последующее непрерывное охлаждение, рассмотрены в гл. 5.

Вначале обычно готовят пасту алюминиевого мыла в смазочном масле. Затем эту пасту для удаления увлеченного воздуха перед нагреванием выдерживают в вакууме [35]. Для удаления влаги, которая может присутствовать в мыле, специальные меры не принимают.

Термическое диспергирование мыла в мыльно-масляной смеси осуществляется различными методами. Иногда для этой цели используют аппарат «Вотатор», обогреваемый паром. В другом случае [8] пасту, содержащую 15—35% алюминиевого мыла и 65—85% минерального масла, нагревают до 40—65°. Нужное количество пасты перекачивают в смеситель одновременно с отмеренной порцией предварительно подогретого масла. Температура масла должна быть достаточной для нагрева образующейся смеси до температуры, необходимой для диспергирования мыла. Согласно третьему варианту непрерывного процесса производства алюминиевых консистентных смазок [7] исходная паста содержит 15—35% мыла. Эта паста смешивается с нужным количеством масла и прокачивается через теплообменник; температура смеси на выходе из теплообменника составляет 120—175°.

Наиболее важным фактором, определяющим успешное использование непрерывных процессов производства алюминиевых консистентных смазок, является возможность строго контролировать режим охлаждения. Применяя для охлаждения аппарат «Вотатор», можно весьма точно регулировать температуру. Зависимость пенетрации и коллоидной стабильности от температуры охлаждения смазки видна на рис. 76 и 77. «Критическая температура» (соответствующая минимуму на кривых) лежит несколько ниже температуры структурообразования и должна определяться для каждой комбинации мыло — масло, применяемой для производства смазки данного типа. При температурах охлаждения выше критической образуются более мягкие консистентные смазки по сравнению со смазками, полученными при оптимальной температуре.

Следует отметить, что в случае выдерживания таких смазок в термостате при температуре 50° заметного отделения масла не происходит. Охлаждение смазок при температуре ниже оптимальной также приводит к их размягчению. При этом отмечается значительное отделение масла из смазки. Очевидно, что для получения наиболее консистентной смазки температура на выходе из «Вотатора» должна быть по возможности близкой к критической температуре. Для уменьшения выделения масла процесс охлаждения лучше проводить при температуре, слегка превышающей критическую температуру. При применении для охлаждения смазок другого оборудования, как, например, скребкового холодильника «Карбондейл», температура подачи смазки в зону структурообразования также имеет важное значение.

Выдерживание частично охлажденной консистентной смазки при определенной температуре повышает ее однородность. Несмотря на это, иногда [7] рекомендуют выдерживать консистентную смазку при темпера-

туре структурообразования только 0,25—6 час. или сразу сливают в тару, с тем чтобы структурообразование завершилось при хранении или при транспортировке смазки. В ряде случаев при производстве смазок используют хорошо изолированные баки для структурообразования. Предлагалось также медленно прокачивать охлажденную консистентную смазку при постоянной температуре через изолированные камеры. Однако этот способ, по-видимому, менее пригоден, чем использование баков.

Преимущество полунепрерывных процессов производства алюминиевых консистентных смазок заключается в том, что они дают возможность

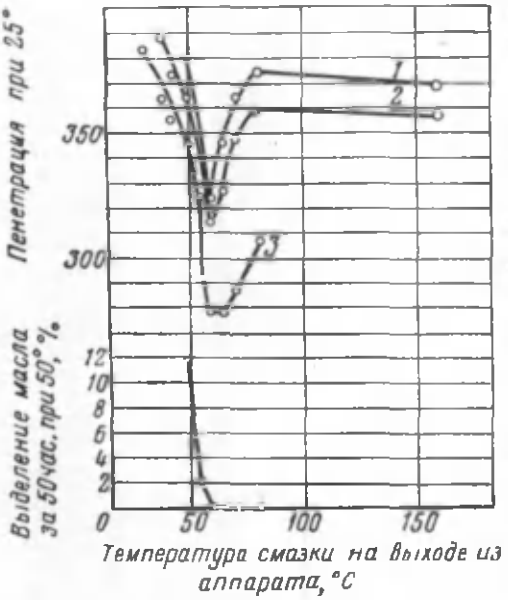


Рис. 76. Зависимость пенетрации и коллоидной стабильности алюминиевых смазок, полученных загущением мидконтинентского масла 6% стеарата алюминия, от температуры охлаждения в аппарате «Вотатор» [35].

1 — смесь вязкого и маловязкого масел; *2* — вязкое масло.

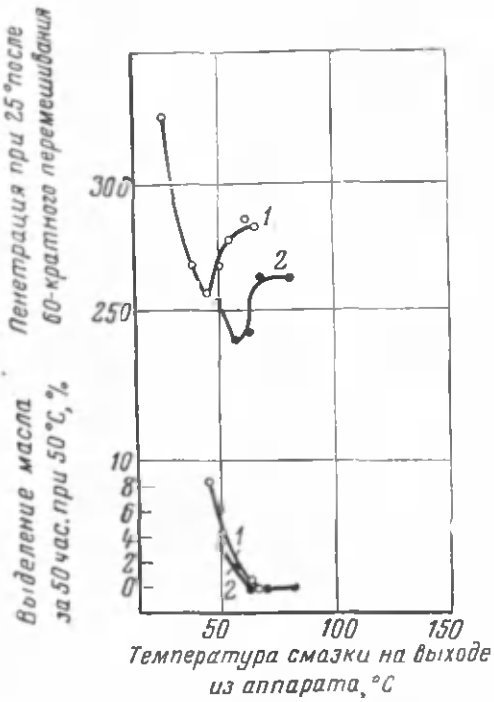


Рис. 77. Зависимость пенетрации и коллоидной стабильности алюминиевых смазок, приготовленных на маслах различной вязкости, от температуры охлаждения в аппарате «Вотатор» [35].

1 — пенетрация после 500-кратного перемешивания; *2* — пенетрация после 60-кратного перемешивания; *3* — пенетрация до перемешивания.

получать однородные продукты. Однородность смазок обеспечивается главным образом точным регулированием температуры, что в свою очередь возможно благодаря использованию соответствующих контрольно-измерительных приборов. Другим преимуществом подобных процессов является экономия площади цеха и рабочей силы. Кроме того, некоторые полунепрерывные процессы производства алюминиевых консистентных смазок позволяют снизить расход мыла по сравнению с периодическими процессами. При создании новых установок необходимо считаться с этими обстоятельствами.

12. МЫЛА, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ АЛЮМИНИЕВЫХ СМАЗОК

Очень часто можно достигнуть увеличения выхода или получить высококачественные смазки при использовании смесей двух товарных стеаратов алюминия. На смеси дистеарата (70%) и тристеарата алюминия (30%)

была получена консистентная смазка [46] более высокого качества, чем смазки на каком-либо из этих стеаратов. Применение некоторых стеаратов с большой загущающей способностью может привести к получению зернистых или хрупких консистентных смазок. Для уменьшения хрупкости смазок может быть использована добавка 20—25% другого сорта стеарата алюминия, при этом образуются более мягкие смазки. На рис. 78 видно, что добавление 20% стеарата алюминия с умеренной загущающей способностью (технический *D*) к стеарату алюминия с высокой загущающей способностью (*D*-51) не привело к значительному изменению пенетрации готовой смазки. В то же время это позволило получить гладкую консистентную смазку.

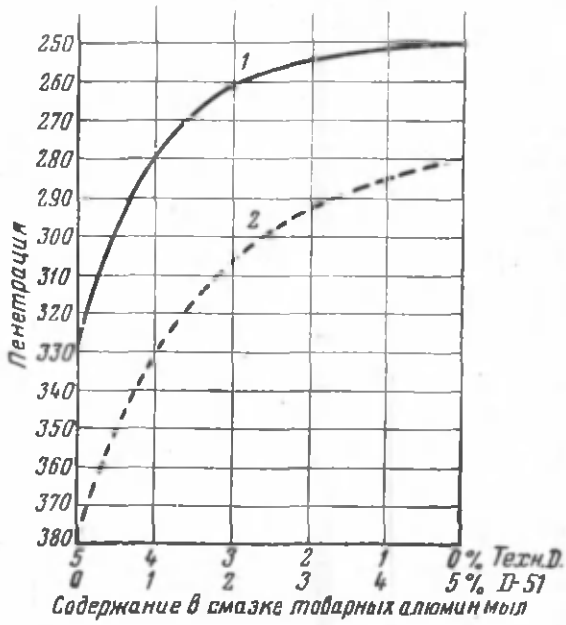


Рис. 78. Зависимость пенетрации алюминиевых смазок от состава мыльного загустителя [48].

1 — после 60-кратного перемешивания; *2* — после 1000-кратного перемешивания.
Состав смазки: компаундированное масло нафтенового основания из нефтей побережья Мексиканского залива, $\nu_{37,8^\circ}$ = 145 *сст*, загущенное 5% смеси алюминиевых мыл.

Следует иметь в виду, что для загущения разных смазочных масел или при использовании различных методов изготовления смазок не может быть рекомендовано одно мыло или комбинация алюминиевых мыл. Для получения смазок на маслах пониженной вязкости или с повышенным индексом вязкости потребуется затрата большего количества пластичного стеарата алюминия.

Когда требуется получить более мягкую смазку, надежнее всего использовать смеси стеаратов алюминия различных сортов, а не применять присадки. Применение присадок может вызвать снижение выхода смазок или привести к ненормальному изменению некоторых их свойств, например, к понижению температуры каплепадения.

В ряде рецептур алюминиевых консистентных смазок [5, 67, 68, 69] рекомендуется применять смеси стеарата и нафтената алюминия. Считают, что использование таких комбинаций мыл позволяет снизить температуру структурообразования. Например, консистентная смазка, получаемая на одном из сортов стеарата алюминия, имела температуру структурообразования порядка 60—70°. При изготовлении этой же смазки на смеси стеарата алюминия (90%) и нафтената алюминия (10%) температура понизилась до 45—55°. Указывают, что олеат алюминия, взятый в тех же количествах, действует аналогичным образом.

При применении смесей алюминиевого мыла гидрированного касторового масла (оксистеарата алюминия) со стеаратом алюминия качество смазок, по имеющимся данным, улучшается [29]. Так, например, были приготовлены две консистентные смазки на масле смешанного основания (парафинового и асфальтового) вязкостью 37,5 *сст* при 37,8°. Первая смазка содержала 7% стеарата алюминия и 93% масла. В состав второй смазки взамен 0,5% стеарата алюминия было введено такое же количество алюминиевого мыла 12-оксистеариновой кислоты. В первой смазке с течением времени наблюдалось отделение масла, во второй отделения масла не происходило.

При производстве пластичных смазок нафтенаты алюминия или алюминиевые мыла непредельных жирных кислот должны применяться в умеренных количествах. Большое содержание этих мыл приводит к образованию пастообразных или полутекучих смазок. Клемгард [40] рассмотрел подобные смазки, известные под названием «минерального касторового масла». Полутекучие смазки могут быть получены также при замедлении кристаллизации алюминиевых мыл предельных жирных кислот путем введения присадок, например, глицерина. Таким способом получают некоторые полутекучие смазки для шасси автомобилей или смазочные материалы для гусеничных тракторов.

На некоторых заводах не применяют готовые алюминиевые мыла. Гидроокись алюминия, так же как каустическая сода или известь, может реагировать с жирными кислотами, растворенными в минеральном масле [14, 23]. Для получения мыла необходимого качества следует применять химически активную гидроокись алюминия, так как не всякая гидроокись алюминия обладает одинаковой реакционной способностью. Большое количество воды в гидроокиси алюминия вредно действует на загущающую способность образующегося мыла даже в тех случаях, когда вода почти полностью удаляется при последующем нагревании.

Утверждают, что алюминиевые мыла, пригодные для производства консистентных смазок, могут быть получены при реакции отработанного алюмогалоидного катализатора с жирными кислотами [51]. При загущении высоковязких нафтеновых смазочных масел мылом этого типа, приготовленным на жирных кислотах гидрированного рыбьего жира, были получены удовлетворительные консистентные смазки. При 9%-ной концентрации мыла получались смазки с пенетрацией 275 после перемешивания. Любое растворимое в воде мыло, как, например, стеарат натрия или калия, может быть преобразовано в алюминиевое мыло при обработке раствором сульфата алюминия, не содержащим железа, по реакции двойного обмена.

13. МАСЛА, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ АЛЮМИНИЕВЫХ СМАЗОК

В разд. 3 настоящей главы в общих чертах рассмотрено влияние различных типов смазочных масел на свойства алюминиевых консистентных смазок. Здесь мы рассмотрим типичные рецептуры смазок.

В одной из работ были исследованы 26 образцов масел, применяющихся для производства смазок. Масла были получены из различных нефтей и имели разные индексы вязкости. Результаты работы суммированы в табл. 47, из которой можно сделать следующие выводы: 1) алюминиевые консистентные смазки на маслах с малыми индексами вязкости имеют меньшую хрупкость и большую коллоидную стабильность, чем смазки на маслах с высоким индексом вязкости. Исключением является пенсильванский брайтсток, однако это объясняется присутствием в нем некоторых высокомолекулярных соединений; 2) мягкие смазки получаются на маслах с низкими индексами вязкости, плотные — на маслах с высокими индексами вязкости.

Путем подбора масел была получена смесь алюминиевого мыла с маслом, в результате быстрого охлаждения которой при механическом перемешивании до 40° удалось получить гладкую смазку [19]. В состав этой смазки входит 6% стеарата алюминия, 62% неочищенного венецуэльского дистиллята и 32% очищенного масла из нефтей побережья Мексиканского залива. Дистиллят содержит от 1 до 1,5% полярных соединений (фенолы или нафтеновые кислоты), которые действуют в качестве пластификаторов.

В табл. 48 приведены результаты определения пенетрации консистентных смазок, приготовленных путем загущения четырех различных масел 3,5% стеарата алюминия. Из табл. 48 видно, что загущающая способность стеарата алюминия в разных маслах неодинакова. Это указывает на важность про-

Таблица 47

Влияние характеристики масел на свойства консистентных смазок, загущенных стеаратом алюминия (10%)

Происхождение масла	Способ очистки	Вязкость при 98,9°, *сст*	Индекс вязкости	Пенетрация после 60-кратного перемешивания	Природа смазки
Пенсильванское	Селективная	11,1	97	175	Х; слабо синерезирующая
»	То же	29,5	98	195	—
Восточно-техасское	»	9,1	96,7	190	Х; Н; слабо синерезирующая
То же	»	13,3	96,8	185	То же
Побережье Мексиканского залива	Сернокислотная	6,8	46	200	Слабо синерезирующая
То же	»	7,5	68	180	Х; синерезирующая
Калифорнийское	Селективная	12	—46	250	—
»	Экстрагирование сернистым ангидридом	5,3	32	185	Х; синерезирующая
»	Селективная	14,7	57	185	Х; слабо синерезирующая
»	»	14,3	70	180	То же
»	Сернокислотная и контактная	8,4	—9	225	Н
»	Легкая селективная	7,4	30	200	Слабо синерезирующая
»	Глубокая селективная	8,8	57	185	Х; слабо синерезирующая
»	Селективная	8,4	60	170	Х; синерезирующая
Мидконтинентское	»	8,7	87,5	180	Х; слабо синерезирующая
»	»	9,1	93,1	210	То же
»	Сернокислотная	10,9	64,6	180	Чрезвычайно хрупкая
»	»	6,1	72	210	Х; слабо синерезирующая
»	Селективная	6,2	80,6	190	ОХ; непрозрачная
»	Глубокая селективная	6,3	96,5	190	Слегка хрупкая
Побережье Мексиканского залива	Сернокислотная	5,5	45	170	ОХ; слабо синерезирующая
То же	Селективная	5,7	62	170	ОХ
Мидконтинентское	»	7,2	91	180	Х
»	Сернокислотная	6,8	78	215	—
»	»	5,0	92	185	Х; слабо синерезирующая
»	Селективная	5,5	114	165	Х; синерезирующая

Обозначения: Х — хрупкая; Н — непрозрачная; ОХ — очень хрупкая. При отсутствии обозначений — смазки прозрачные, пластичные и несинерезирующие.

ведения испытаний эффективности различных мыл в типичных маслах, применяемых при производстве консистентных смазок.

Такое же заключение, по-видимому, может быть сделано при рассмотрении результатов исследований [55] загущения четырех сортов смазочных масел различными стеаратами алюминия (6%). В табл. 49 приведены данные по пенетрации получаемых смазок.

Таблица 48

Эффективность загущающего действия различных стеаратов алюминия (пенетрация консистентных смазок) [48]

Мыло	Смешанное масло нафтенового основания из нефтей побережья Мексиканского залива, $\nu_{37,8^\circ} = 145$ *сст*	Компаундированное мидконтинентское масло, $\nu_{37,8^\circ} = 242$ *сст*	Пенсильванский брайтсток, $\nu_{37,8^\circ} = 330$ *сст*	Масло из нефтей побережья Мексиканского залива, $\nu_{37,8^\circ} = 440$ *сст*
M	300	275	290	290
N	385	380	340	335
O	320	285	300	290
P	310	305	305	300
Q	340	310	315	305
R	380	380	345	340

Таблица 49

Эффективность загущающего действия различных стеаратов алюминия (пенетрация консистентных смазок) [55]

Мыло	Мидконтинентское масло $\nu_{37,8^\circ} = 64{,}7$ *сст*	Пенсильванское масло SAE-50	Масло из нефтей побережья Мексиканского залива $\nu_{37,8^\circ} = 115$ *сст*	Мидконтинентское масло селективной очистки $\nu_{37,8^\circ} = 440$ *сст*
A	350	365	350	350
B	300	285	310	305
C	280	240	305	305
D	265	255	240	295
E	290	280	265	305
G	250	270	215	245

14. ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ КАК ПРИСАДКИ К АЛЮМИНИЕВЫМ СМАЗКАМ

Жирные кислоты обычно добавляют для устранения хрупкости и зернистости алюминиевых консистентных смазок. При производстве консистентных смазок, охлаждаемых в противнях, количество добавляемых жирных кислот зависит от температуры воздуха в холодильной камере: при повышении температуры количество кислот уменьшают, а при понижении — увеличивают. Точные рекомендации дать невозможно, потому что оптимальное количество присадки зависит как от типа стеарата алюминия, так и от типа применяемого смазочного масла.

Как видно из приводимых ниже примеров, жирные кислоты могут применяться в качестве пластификаторов или добавок, изменяющих температуры фазовых переходов в алюминиевых консистентных смазках. Установлено, что в большинстве случаев следует применять предельные жирные кислоты, обладающие примерно тем же титром, что и кислоты, содержащиеся в алюминиевом мыле.

Использование кислоты, аналогичной содержащейся в мыле, рекомендуется также в работе Смита и сотрудников [57], которые установили возможность реакции двойного обмена между радикалом жирной кислоты алюминиевого мыла и кислотными присадками. Очень вероятно, что при добавлении к консистентным смазкам кислот, отличных от присутствующих в мыле, в результате реакции двойного обмена образуется новое алюминиевое мыло.

Подбор кислот, используемых в качестве присадок для алюминиевых консистентных смазок, по-видимому, носит эмпирический характер. При испытании различных кислот было установлено, что они увеличивают пластичность хрупких или зернистых алюминиевых консистентных смазок. Ввиду того, что жирные кислоты одновременно вызывают размягчение консистентной смазки, они должны добавляться в минимальных количествах.

Для производства консистентных смазок было предложено использовать загуститель, состоящий из 84—98 частей стеарата алюминия и 2—16 частей смолистых веществ, имеющих кислотное число не менее 25 [18]. В частности, может быть использована канифоль или гидрированная канифоль. Следует указать, что несмыляемая часть смолистых веществ может придавать смазке липкость.

При применении для загущения масла из парафинистых нефтей стеарата алюминия отделение масла может быть предотвращено путем добавки от 0,5 до 10% гидрированного касторового масла или 12-оксистеариновой кислоты [26].

Имеется несколько патентов [5, 67, 68, 69], в которых для уменьшения зернистости алюминиевых консистентных смазок предлагается применять непредельные жирные или нафтеновые кислоты. Для тех же целей применяют алюминиевые мыла непредельных жирных или нафтеновых кислот или смеси таких мыл и кислот. Многие рецептуры смазок [68, 69] предусматривают использование олеиновой кислоты и нафтената алюминия: например, 7% стеарата алюминия, 0,7% нафтената алюминия и 1% олеиновой кислоты или 3,3% стеарата алюминия, 0,4% нафтената алюминия и 1% олеиновой кислоты.

Считается, что алюминиевые консистентные смазки, содержащие жирные кислоты и фенол, механически более стабильны, чем обычные алюминиевые смазки. Рекомендуются следующие рецептуры таких смазок: 91—93% смазочного масла, 7—6% стеарата алюминия, 0,6—1,2% гидрированных кислот рыбьего жира и 0,6—0,7% изооктилфенола.

15. МЫЛА КАК ПРИСАДКИ К АЛЮМИНИЕВЫМ СМАЗКАМ

Большинство консистентных смазок, содержащих мыла двух и более металлов, могут рассматриваться как смазки смешанного основания. С другой стороны, добавка второго мыла в небольших концентрациях может рассматриваться как применение присадок. Этот факт имеет особо важное значение с точки зрения производства, потому что он свидетельствует о необходимости соблюдать абсолютную чистоту технологического оборудования. Если в котлах, трубопроводах, насосах и т. п. при замене мыльного загустителя будут оставаться следы старой смазки, то нельзя обеспечить воспроизводимость качества консистентных смазок. Особенно чувствительны к присутствию других мыл алюминиевые смазки.

Эванс, признавая это, указывал [25], как на давно известный факт, что присутствие кальциевых и натриевых мыл вызывает размягчение алюминиевых консистентных смазок. В некоторых случаях второе мыло улучшает свойства алюминиевых смазок. Например, известно, что алюминиевые консистентные смазки при нагревании превращаются в каучукоподобную массу. Фройлер [30] предложил добавлять небольшое количество магниевого мыла к алюминиевому мылу для изменения структурообразующей способности последнего в консистентных смазках.

Ликата в патенте [42] отмечает, что при загущении минерального масла смесью стеарата алюминия с добавкой незначительного количества литиевого мыла получается консистентная смазка, имеющая лучшие свойства, чем смазка на чистом алюминиевом мыле. Преимуществом такой комбинации мыл является то, что смазочный материал не переходит в каучукоподобное состояние при повышенных температурах и что масло с течением времени

не отделяется от смазки. Для этой же цели могут использоваться смеси и других алюминиевых мыл с любым литиевым мылом, полученным на базе кислот с длиной цепи от C_6 до C_{18}. Типичный состав такой смазки: 11% стеарата алюминия, 1% стеарата лития и 88% минерального масла вязкостью 20,7 *сст* при 37,8°. Эта смазка получается обычными методами; в случае необходимости к ней могут добавляться присадки. Загущающая способность алюминиевого мыла в таких смазках, по-видимому, уменьшается.

Аналогичные патенты, предложенные позднее [43], предусматривали использование в алюминиевых смазках некоторых других мыл высших жирных кислот: бариевого, кобальтового, медного, железного, никелевого или цинкового. Добавка этих мыл предотвращает синерезис, стабилизирует коллоидную структуру смазки и уменьшает опасность возникновения каучукоподобной текстуры при высоких температурах. Примером смазок такого типа может служить смазка, содержащая 11% стеарата алюминия, 1% металлического мыла и 88% масла вязкостью 20,7 *сст* при 37,8°.

Если к консистентным смазкам, содержащим стеарат алюминия, добавляется небольшое количество алюминиевого мыла, не образующего пластичных гелей, последнее может рассматриваться как присадка. В разд. 12 настоящей главы изложены вопросы, связанные с применением небольших количеств нафтенатов алюминия или алюминиевых мыл непредельных жирных кислот.

В последующих главах будут рассмотрены консистентные смазки, содержащие незначительные количества алюминиевого мыла по отношению к общему содержанию мыла в смазках. Эти мыла играют роль присадок и мало влияют на образование структурного каркаса смазки.

16. АМИНЫ КАК ПРИСАДКИ К АЛЮМИНИЕВЫМ СМАЗКАМ

По данным Дина [24], соединения, содержащие основной атом азота, ослабляют или разрушают структуру гелей алюминиевых мыл, по-видимому, вследствие дробления полимерных цепей алюминиевого мыла на более мелкие цепочки. Подобное явление наблюдается при повышении температуры. Разрушение полимерных цепей при добавлении присадок аминного типа было установлено и использовалось различными исследователями для уменьшения вязкости углеводородных растворов алюминиевых мыл. Так, например, к бензинам или бензолу, загущенным пальмитатом алюминия, добавляют триэтаноламин [27].

К алюминиевым консистентным смазкам, содержащим от 1 до 10% стеарата алюминия [30], для увеличения текучести добавляют от 0,5 до 3% жидких аминов, как, например, морфолина [30]. Морвей [50] для улучшения качества консистентных смазок, полученных на алюминиевых мылах насыщенных жирных кислот, применял не только ароматические амины, но и продукты конденсации, содержащие ароматические кольца и азот.

При производстве смазочных материалов для шасси автомобилей вязкое смазочное масло загущают алюминиевыми мылами насыщенных жирных кислот с добавкой 0,05—3% органического амина [59]. Эту присадку, несомненно, применяют для увеличения текучести смазки.

На маслах вязкостью 35—40 *сст* при 98,9° была получена консистентная смазка с высокими адгезионными свойствами [70], рекомендуемая для смазки шасси автомобилей и гусеничных тракторов. В состав этой смазки входит 3—8% стеарата алюминия, 0,25—1,5% нафтената алюминия и 0,05—1% органического амина. Пенетрация готовой смазки составляет 300—400 при 25°.

Бонди [12] применял аналогичную присадку для улучшения качества смазок, приготовленных на алюминиевом мыле с весьма высокой загущающей способностью. К консистентным смазкам, приготовляемым на моно-

стеарате алюминия, добавляют от 0,05 до 0,3% насыщенных алифатических аминов. Считают, что такие амины модифицируют кристаллизацию мыла. Наиболее предпочтительно использовать амины, содержащие от 5 до 36 углеродных атомов в молекуле. Загущаемые масла должны иметь вязкость не менее 440 *сст* при 37,8°. В случае применения моностеарата алюминия по сравнению с дистеаратом алюминия количество мыла, требующееся для получения смазки данной консистенции, уменьшается. С другой стороны, консистентные смазки на моностеарате алюминия, не содержащие модификаторов структуры, имеют хрупкую структуру. При введении аминов консистентная смазка может охлаждаться без перемешивания в слое толщиной 2,5—25 *мм*.

Амины как присадки к алюминиевым смазкам должны добавляться в умеренных количествах, особенно если требуется получить пластичные смазки с низким содержанием мыла. Это объясняется тем, что амины сильно ухудшают условия структурообразования.

17. СПИРТЫ КАК ПРИСАДКИ К АЛЮМИНИЕВЫМ СМАЗКАМ

Добавление спиртов к алюминиевым консистентным смазкам способствует их размягчению и разжижению. В качестве присадок этого типа обычно используют глицерин.

Горниц для повышения вязкости масел и для получения консистентных смазок [32] применял в качестве загустителя смесь из 5 частей глицерина и 95 частей стеарата алюминия.

В другом случае [60] к консистентным смазкам, содержащим от 2 до 20% стеарата алюминия, добавляли 0,05—0,15% глицерина. В аналогичном патенте указывается, что содержание глицерина в смазке не должно превышать 2% [58а]. Примером такой консистентной смазки может служить смазка, содержащая 8% стеарата алюминия и 0,08% глицерина. Глицерин может быть заменен полиглицерином или полигликолем. Циммер и сотрудники [71] установили, что содержание многоосновных спиртов в консистентных смазках, загущенных стеаратом алюминия, не должно превышать 0,05—2%.

При производстве консистентных смазок на алюминиевых мылах с высокими структурообразующими свойствами (например, в случае использования смеси димеризованных полиненредельных жирных кислот и предельных жирных кислот [2]) добавление от 1 до 8% глицерина, считая на содержание мыла, снижает разницу в пенетрации непереме шанной и перемешанной смазки, т. е. увеличивает ее механическую стабильность.

Такие присадки также должны применяться в умеренных количествах, в противном случае структура смазки может быть полностью разрушена.

18. ФЕНОЛЫ КАК ПРИСАДКИ К АЛЮМИНИЕВЫМ СМАЗКАМ

Добавка небольшого количества моноциклических или полициклических одно- или двухосновных фенолов или их алкилированных амино-, галоидо- или сернистых производных к смазкам, изготовляемым на стеарате алюминия, позволяет быстро охлаждать последние в процессе варки при перемешивании [61]. В результате получаются смазки с гладкой структурой.

Группа исследователей [21], изучавшая действие фенолов на гели стеарата алюминия, установила значительную разницу в действии различных соединений этого типа. Наиболее сильным пептизирующим агентом оказался фенол, в то же время о-крезол, 2,4- и 2,5-ксиленолы обладают слабой пептизирующей способностью.

Добавление к консистентным смазкам, загущенным стеаратом алюминия [48], диизобутилфенола снижает их зернистость и повышает однородность при охлаждении в контейнерах.

В консистентной смазке, содержащей 9% стеарата алюминия и 89,5% масла, в качестве «модификатора кристаллизации» использовали 1,5% диамилфенола. Такая добавка, может быть, не изменяет формы кристаллитов мыла, однако, по-видимому, снижает температуру, при которой смазка может быть слита для охлаждения в тару [31]. Это иллюстрируется данными табл. 50, из которой видно, что смазка, содержащая диамилфенол и охлажденная при 24°, имеет удовлетворительную структуру и низкую пенетрацию.

Таблица 50

Влияние стабилизирующих присадок на структурообразование при различных температурах [31]

Температура структурообразования, °С	Пенетрация смазки после перемешивания
24	299
32	314
38	348
43	377

При добавлении к алюминиевым консистентным смазкам, предназначенным для смазки шасси автомобилей и гусеничных тракторов, от 0,1 до 1% резорцина получается очень стабильная система, которая может охлаждаться до температуры ниже 60° при перемешивании [9].

Действие фенольных присадок может быть проиллюстрировано приводимыми Спроулом и сотрудниками [58] данными, характеризующими изменение пенетрации смазки после охлаждения. Состав исследуемой смазки: 6,5% стеарата алюминия; 14% смазочного масла вязкостью 43 *сст* при 98,9°; 78,5% масла вязкостью 13,3 *сст* при 98,9°; 0,25% полибутена и 0,75% третичного октилфенола. Присадки добавляли в смазку после других компонентов перед началом нагревания смеси.

После окончания варки консистентную смазку охлаждали до 35° водой, подаваемой в рубашку котла. Перемешивание продолжали до достижения этой температуры, после чего смазку оставляли в покое на 2,5 часа. Пенетрация консистентной смазки после перемешивания равнялась 338 при 32°. При анализе смазки, упакованной в бочку вместимостью 180 *кг*, непосредственно после охлаждения до 35°, оказалось, что проба смазочного материала, взятая вблизи краев, имела пенетрацию после перемешивания 353, а проба, отобранная в центре бочки, 350. Это указывает на исключительную однородность смазки. Консистентная смазка, приготовленная таким способом, имела гладкую текстуру и высокую пластичность.

Смазка того же состава, но охлажденная до 45° и упакованная в барабан емкостью 18 *кг*, имела пенетрацию в центре барабана после перемешивания свыше 400, а по краям 356. При сливе смазки, имеющей температуру 60°, в ведра она оставалась полужидкой даже через 24 часа после слива.

В некоторых патентах [52] указывается на целесообразность применения фенолов для улучшения механической стабильности алюминиевых консистентных смазок, а не для изменения температуры кристаллизации. Рекомендуемая рецептура смазки с повышенной механической стабильностью следующая: 91—93% смазочного масла, 6—7% стеарата алюминия, 0,6—1,2% гидрированных жирных кислот рыбьего жира и 0,6—0,7% изооктилфенола.

19. ПОЛИМЕРЫ КАК ПРИСАДКИ К АЛЮМИНИЕВЫМ СМАЗКАМ

При добавлении к алюминиевым консистентным смазкам полимеров тягучесть или липкость готовой смазки увеличивается. Первой присадкой этого типа, получившей практическое применение, был каучук. Наилучшие

результаты дает применение слабо окрашенного натурального каучука, возможно более тщательно диспергированного. Раствор каучука может быть приготовлен на маловязком масле. Этот раствор добавляют в варочный котел по мере необходимости. Каучук плохо растворяется в маслах. На некоторых заводах куски натурального каучука кладут в открытые барабаны с маслом и затем перемешивают смесь деревянными веслами до завершения растворения. Обычно применяют 5%-ный раствор каучука.

Клемгард [38], признавая трудность приготовления раствора каучука, рекомендовал применять каучуковый латекс, который содержит 30—50% каучука. Типичный состав смазки, содержащей каучук, следующий: 9,5% стеарата алюминия, 0,5% латекса и 90% нафтенового масла вязкостью 65 *сст* при 37,8°. Алюминиевое мыло смешивается примерно с $^1/_3$ всего потребного для изготовления смазки масла. К смеси добавляют латекс, после чего нагревают при перемешивании до удаления воды, содержащейся в латексе. Каучуковый латекс иногда содержит в качестве стабилизатора аммиак; последний, так же как и избыточная вода, может привести к снижению гелеобразующей способности стеарата алюминия. Позднее [39] стали выпускать готовую смесь каучукового латекса со стеаратом алюминия, приготовляемую в процессе изготовления латекса; это исключает необходимость раздельной перевозки латекса и алюминиевого мыла.

Каучук довольно легко окисляется, и большая часть каучуковых «волоконец» в смазке через несколько недель может разрушиться. Добавление антиокислительных присадок улучшает стабильность каучука в смазках. Тем не менее каучук как присадка для алюминиевых консистентных смазок в настоящее время все больше вытесняется перечисленными ниже полимерами.

Полиизобутилен, поступающий на рынок под названием «Паратак», является в настоящее время, по-видимому, наиболее эффективной присадкой. Молекулярный вес полимера должен превышать 30 000 (обычно около 100 000). В момент производства полиизобутилен представляет такой же вязкий и тягучий продукт, как и натуральный каучук. Раствор полиизобутилена в маловязком минеральном масле получают путем перемешивания в емкостях, аналогичных применяемым для приготовления масляных растворов каучука.

Концентрация раствора каучука или «Паратака» зависит от необходимой липкости смазки. Обычно достаточно введения 0,25% присадки, считая на вес масла. Действительная концентрация полимера в консистентной смазке будет очень низкой, поскольку сам раствор обычно содержит около 5% твердого полимера.

Полимерные присадки разрушаются под действием тепла или механического перемешивания. Поэтому готовая консистентная смазка после добавки полимера должна подвергаться возможно меньшим внешним воздействиям. Наилучшие результаты, очевидно, будут получены при добавлении раствора полимера к консистентной смазке непосредственно перед упаковкой.

Одновременно с полимерными присадками в смазки могут вводиться модификаторы структуры. Имеется сообщение о том, что к некоторым смазкам [5, 6, 68, 69] добавлялись (наряду с полимерами) такие присадки, как нафтенат или олеат алюминия, нафтеновая или олеиновая кислота. Ввиду того, что эти кислоты и мыла размягчают консистентные смазки, нитеобразная структура, придаваемая смазке полимерами, проявляется, по-видимому, в этих случаях в большей степени.

Многоосновные эфиры оксистеариновой кислоты также используют в качестве присадок к алюминиевым консистентным смазкам [60]. Эти вещества действуют скорее как загустители или модификаторы структуры, но не как вещества, придающие смазкам тягучесть.

Было рекомендовано использовать в алюминиевых консистентных смазках сополимеры алкенов и циклических углеводородов, например,

изобутилена и стирола. Наиболее удачный метод приготовления таких смазочных материалов [65] состоит в растворении жирных кислот в смазочном масле, содержащем этот сополимер. Раствор нагревают до 95—120°, затем к нему добавляют гелеобразную гидроокись алюминия. После этого процесс варки смазки завершается обычным образом. Оптимальное содержание полимера составляет 0,5—3%, считая на консистентную смазку. Указывают, что такие продукты обладают хорошей стабильностью и высокой адгезией.

20. РАЗЛИЧНЫЕ ПРИСАДКИ К АЛЮМИНИЕВЫМ СМАЗКАМ

Дин [24] указывает, что глицериды на алюминиевые мыла действуют в основном аналогично жирным кислотам. В качестве присадок для алюминиевых консистентных смазок применялись различные жиры. Лучше всего использовать жиры, имеющие примерно такой же титр, как и жирные кислоты, входящие в состав мыл. Концентрация жира должна быть такой же, как и в случае применения в качестве присадок жирных кислот. В состав смазки, описанной в патенте [4], входит 6 частей стеарата алюминия, 4 части растительного жира и 100 частей масла. Эта смазка, по-видимому, представляет полужидкий продукт.

Для получения полужидких смазочных материалов Блоунт [11] добавлял к алюминиевым консистентным смазкам от 0,1 до 5% низшего моноалкилгликолевого эфира. Одним из указанных в его работе эффективных соединений является монобутиловый эфир этиленгликоля.

Ингибиторы окисления добавляют к алюминиевым консистентным смазкам редко. Добавление к таким системам значительных количеств обычных ингибиторов окисления аминного или фенольного типа может снижать консистенцию готовой смазки.

21. НАПОЛНИТЕЛИ В АЛЮМИНИЕВЫХ СМАЗКАХ

В алюминиевые консистентные смазки могут вводиться инертные наполнители. Если наполнитель имеет щелочную реакцию, он будет реагировать с жирными кислотами, всегда присутствующими в алюминиевых мылах. Образующиеся в результате этого щелочные мыла ухудшают структуру консистентной смазки. Наполнители кислого характера могут ослаблять структуру геля или в крайних случаях вызывать разрушение алюминиевого мыла.

Существует ряд инертных наполнителей, применяемых в случае необходимости. Одним из наиболее распространенных наполнителей является графит. Добавка порошкообразного графита в больших количествах делает смазку непрозрачной, добавка небольшого количества мелкочешуйчатого графита может придавать ей серебристый оттенок. В алюминиевую консистентную смазку для резьбовых соединений труб вводили графит с высоким содержанием глины.

22. АЛЮМИНИЕВЫЕ СМАЗКИ НА СИНТЕТИЧЕСКИХ МАСЛАХ

Некоторые алюминиевые консистентные смазки готовят на смазочных жидкостях, отличных от минеральных масел. Эти продукты используют обычно для производства смазок специализированного назначения.

Растворимость касторового масла в синтетическом смазочном масле в присутствии алюминиевого мыла улучшается. Рекомендуемая рецептура смазки на смеси этих двух масел следующая [47]: 4% стеарата алюминия, 71% синтетического смазочного масла и 25% касторового масла. Алюминиевое мыло диспергируют в синтетическом масле, после чего смесь охлаждают до 37,8°. Затем к ней добавляют касторовое масло. Готовый продукт обладает свойствами консистентной смазки, однако при перемешивании легко

разрушается. Считают, что этот смазочный материал особенно пригоден для применения в компрессорах, сжижающих углеводородные газы.

Смазочный материал, использующийся при производстве высокотемпературных диэлектрических и изоляционных материалов, а также в аппаратуре для очистки газов, готовят путем загущения галоидированных циклических углеводородов (хлорированного дифенила или трихлорбензола) алюминиевым мылом [63].

При загущении глифталевой смолы алюминиевыми мылами образуется твердый смазочный материал, который может применяться в качестве уплотнительной смазки, инертной к нефтепродуктам [17].

Тиксотропный смазочный материал [44] получают при загущении смазочного масла смесью церезина или монтан-воска и алюминиевого мыла. Содержание алюминиевого мыла колеблется в пределах от 6 до 50% от общего веса смазки.

При загущении четырех частей полибутилена одной частью стеарата алюминия может быть получена стабильная водоупорная смазка для стеклянных шлифов (притертые краны и др.). Эта смазка имеет вид липкой тягучей массы с высокой адгезией. Липкость смазки может быть увеличена или уменьшена при применении полимеров более высокого или низкого молекулярного веса. Уплотнительный смазочный материал, не растворимый в углеводородах, готовится загущением продукта конденсации некоторых органических соединений алюминиевым мылом в количестве 1—10%. Для приготовления жидкой основы конденсируют от 1 до 2 молей одного из следующих соединений или их смесей: этиленовых, пропиленовых, бутиленовых, триэтиленовых, тетраэтиленовых гликолей или полигликолей с одним молем одной или нескольких кислот: оксималоновой, оксиянтарной, винной, лимонной или триоксиглутаровой. Конденсация осуществляется за счет подогрева смеси гликоля и кислоты.

После начала реакции конденсации к смеси добавляют алюминиевое мыло. Этот смазочный материал применяют в случаях, когда требуется получить консистентные смазки, не растворимые в углеводородах, особенно для уплотнения клапанов, запорных кранов и притертых шлифов [65]. На базе консистентных смазок, содержащих монтан-воск или церезин и алюминиевое мыло [10], получают смазочный материал для подшипников циферблата телефонов-автоматов. К этой смазке добавляют жидкость, содержащую антикоррозионные присадки, например, алкилянтарную кислоту, эфиры, растворяющиеся в воде и маслах (например, эфир моноалкилэтиленгликоля), и дибутилфталат. Последний компонент остается жидким при температуре —70° и обеспечивает проникновение смазочного материала в небольшие зазоры между трущимися деталями.

23. АЛЮМИНИЕВЫЕ СМАЗКИ, СОДЕРЖАЩИЕ МЫЛА, ПОЛУЧАЕМЫЕ В ПРОЦЕССЕ ПРОИЗВОДСТВА

Свежеосажденная гелеобразная или водная гидроокись алюминия реагирует с жирными и органическими кислотами с образованием алюминиевого мыла. Бонер [14] установил, что присутствие небольшого количества гидроокиси натрия или карбоната натрия является необходимым условием протекания реакции между такой гидроокисью алюминия и жирными кислотами. Достаточно реакционноспособная гидроокись алюминия, по данным Дарлея [23], содержит 15—16% гидроокиси алюминия и некоторое количество NaOH или Na_2CO_3 (0,1—0,3%, считая на окись натрия).

При проведении реакции в отсутствии разбавителя, например, масла, получается тестообразная мыльная масса, от которой отделяется бо́льшая часть воды, содержащейся в гидроокиси алюминия. Свободная вода увлекает с собой бо́льшую часть гидроокиси натрия, и, таким образом, алюминиевое мыло относительно освобождается от водорастворимых солей.

Дарлей рекомендует [23] проводить нейтрализацию жирных кислот в среде смазочного масла. Количество масла должно быть по крайней мере равно количеству применяемых кислот. Следует отметить, что если алюминиевое мыло высушить в отсутствии масла, то гидролиз его будет происходить в значительно меньшей степени. Приготовленное алюминиевое мыло может быть промыто несколькими порциями воды для удаления всех водорастворимых солей или даже непрореагировавшей окиси алюминия. В любом случае мыльная масса перед добавлением масла должна быть высушена. Последующие производственные процессы подобны процессам варки смазок на готовых мылах.

Примером алюминиевой смазки, приготовляемой на мылах, получаемых в процессе производства, может служить уплотнительная смазка, устойчивая к действию хлористого алюминия, загущаемая смесью алюминиевого и натриевого мыл [20]. Процесс производства смазки заключается в следующем. Водный раствор сульфата алюминия добавляют к водному раствору натриевого мыла. Алюминиевую соль берут в количестве, достаточном для осаждения всего натриевого мыла. После нагрева раствора к нему прибавляют дополнительное количество натриевого мыла, в 1-3-кратном количестве по отношению к алюминиевому мылу. Смесь мыл обезвоживают и охлаждают, после чего смешивают с достаточным количеством минерального масла для достижения необходимой пластичности смазки.

Джонс [36] получал жидкие растворы стеарата алюминия в минеральном масле, структурирующиеся при добавке воды. Процесс изготовления смазки по Джонсу заключается в добавке жирных кислот к раствору алкоголята алюминия в минеральном масле. При этом образуется алюминиевое мыло. Мыла лучшего качества образуются в безводных или в почти безводных условиях. При введении в раствор примерно 0,1% воды он может быть преобразован в пластичную консистентную смазку.

Так, например, если 2,8 части бутилата алюминия растворить в 190 частях сухого минерального масла и добавить к раствору, нагретому до 55°, 9,7 части сухой стеариновой кислоты, то образуется жидкий смазочный материал, содержащий стеарат алюминия. Такая жидкая смазка может быть заправлена в труднодоступные узлы. Уже в узле жидкая смазка за счет поглощения атмосферной влаги преобразуется в пластичную. При испарении бутилового спирта вязкость подобных консистентных смазок повышается.

24. КОМПЛЕКСНЫЕ АЛЮМИНИЕВЫЕ МЫЛА

Все алюминиевые мыла могут рассматриваться как комплексные. Однако алюминиевые мыла, отличные от обычно применяемых, представляют значительный интерес. Хоттен [33] изучал группу комплексных алюминиевых мыл, содержащих по крайней мере два различных органических аниона. При этом один анион относится к группе ароматических карбоксильных кислот, содержащих от одного до трех неароматических углеродных атомов, а другой к алифатическим кислотам, содержащим от 8 до 30 углеродных атомов. Комплексные алюминиевые мыла готовят путем совместного осаждения соответствующих водорастворимых мыл неорганической алюминиевой солью.

Примерами таких мыл являются комплексы стеарата и бензоата, стеарата и толуата или дидодецилбензолсульфоната и толуата алюминия. Считают, что использование комплексных мыл придает консистентным смазкам высокую температуру плавления и затрудняет образование эмульсии смазки с водой. При нагревании до 230° 12 частей комплекса стеарата и бензоата алюминия и 108 частей калифорнийского очищенного масла из парафинистых нефтей, $\nu_{37,8^\circ} = 105$ *сст*, получается коричневая прозрачная консистентная смазка с температурой каплепадения выше 205°.

25. ОСНОВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЕВЫХ СМАЗОК

Целесообразно подчеркнуть наиболее важные особенности производства высококачественных алюминиевых консистентных смазок.

1. Необходимо подбирать оптимальный сорт стеарата алюминия, наиболее подходящий для загущения используемого масла. Для этой цели может применяться один сорт или смесь двух сортов стеарата алюминия. Для подбора мыла или смеси мыл проводят испытания лабораторных партий смазок, изготовленных в идентичных условиях.

2. Как мыло, так и масло по возможности не должны содержать воды. Вода поглощается мылом при хранении его в негерметичной таре или в сыром помещении. Вода в масло также может попасть в результате применения негерметичных нагревательных змеевиков или за счет конденсации влаги в резервуаре для хранения масла.

3. Необходимо применять только чистое оборудование. Использование оборудования, загрязненного остатками консистентных смазок других типов, ухудшает качество алюминиевых смазок.

4. Стеарат алюминия должен вводиться в относительно холодное масло. Подогрев мыльно-масляной смеси нельзя начинать до тех пор, пока все комки масла не будут тщательно диспергированы.

5. Некоторое увеличение выхода смазки может быть достигнуто путем перемешивания мыльно-масляной смеси в течение 1,5—2 час. при 65—75° перед началом нагрева.

6. Применять присадки для улучшения кристаллизации мыла или для изменения температуры структурообразования следует с большой осторожностью. Избыток некоторых присадок может оказать разрушающее действие на структуру смазок.

7. Необходимо определять оптимальную температуру структурообразования для данной мыльно-масляной смеси. Смазка во время структурообразования должна выдерживаться при температуре, возможно более близкой к оптимальной.

8. При охлаждении в противнях для получения смазки с данной консистенцией летом может потребоваться большее количество стеарата алюминия, чем зимой.

26. ПРИМЕНЕНИЕ АЛЮМИНИЕВЫХ СМАЗОК

Рассмотрим вкратце некоторые области применения алюминиевых консистентных смазок. Наиболее распространены алюминиевые консистентные смазки в качестве смазок для узлов трения шасси автомобилей, для пресс-масленок, для тихоходных шариковых и роликовых подшипников, для гусеничных катков и для заправки под давлением.

Алюминиевые консистентные смазки некоторых типов находят более ограниченное применение для смазывания водяных помп, весов, рулевого управления автомобилей, резьбовых соединений труб.

Алюминиевые консистентные смазки применяли одно время для смазки коромысел авиационных двигателей и в качестве смазочных материалов для противооткатных устройств артиллерийских орудий. На алюминиевых мылах изготовляют и другие специализированные консистентные смазки различных типов.

Приведенная выше классификация не является строгой. Например, смазки для заправки под давлением и смазочные материалы для шасси различаются незначительно. Последние обычно лишь несколько мягче, имеют бо́льшую липкость и, как правило, готовятся на маслах большей вязкости. И тот и другой смазочные материалы могут применяться в системах централизованной смазки транспортных и сельскохозяйственных машин или промышленного оборудования. В случае изготовления на маслах большей вязкости смазки для шасси обычно могут работать в течение более дли-

тельного времени. Существует несколько типов смазок для шасси, причем разница между ними обусловлена вязкостью масла или консистенцией смазки. Некоторые сорта этих смазок имеют полужидкую консистенцию и высокую липкость.

Смазки для пресс-масленок обычно более консистентны, чем только что рассмотренные смазки для заправки под давлением. Вязкость масла, входящего в состав масленочных смазок, обычно невысока — в большинстве случаев от 20 до 65 *сст* при 37,8°. Оба типа смазок, полученные на стабильных минеральных маслах, загущенных алюминиевыми мылами, могут быть использованы в качестве смазочных материалов для шариковых и роликовых подшипников.

Консистентные смазки для катков гусеничных машин близки по свойствам к смазочным материалам для шасси автомобилей, однако они приготовляются на маслах большей вязкости и имеют еще бо́льшую липкость.

Масленочные смазки с пенетрацией от 175 до 250 могут применяться в узлах трения водяных помп. В этом случае они не должны содержать никаких присадок, снижающих температуру каплепадения смазок.

Алюминиевые консистентные смазки, имеющие пенетрацию от 265 до 340, приготовленные на средневязких маслах с добавкой графита, могут использоваться для смазывания рессор. Оптимальное содержание графита в таких смазках не установлено, однако необходимо добавлять по крайней мере 10% порошкообразного графита.

Смазочные материалы для рулевого управления автомобилей получают на базе смазок для шасси с пенетрацией не более 360 и приготовленных на маслах вязкостью примерно 18 *сст* при 98,9°. В смазку после охлаждения вводят противозадирную присадку или небольшое количество свинцового мыла.

Смазочные материалы для резьбовых соединений труб имеют пенетрацию от 300 до 320. Они готовятся загущением масла вязкостью 108 *сст* при 37,8° стеаратом алюминия в количестве 8—9%. Холодная консистентная смазка смешивается с равным по весу количеством порошкообразного графита низкого качества. Графит, содержащий частицы различных размеров и даже некоторое количество глины, обеспечивает лучшее уплотнение соединений труб, чем более высококачественный однородный графит.

Смазочный материал для коромысел авиационных двигателей готовится на брайтстоке ($\nu_{98,9°} = 43$ *сст*), загущенном примерно 10% стеарата алюминия, и имеет пенетрацию после перемешивания от 325 до 375.

Характеристика некоторых алюминиевых консистентных смазок приведена в табл. 51.

Следует обратить внимание на две характерные особенности смазочных материалов этого типа, от которых зависит возможность их применения. Во-первых, алюминиевые смазки имеют низкую температуру размягчения. Несмотря на то, что указанные в табл. 51 температуры каплепадения смазок превышают 75°, некоторые из них начинают плавиться и терять пластичность при температуре около 65°. По этой причине не рекомендуется применять алюминиевые консистентные смазки при температурах выше 60°. Во-вторых, алюминиевые консистентные смазки имеют низкую механическую стабильность, может быть, худшую, чем смазки других типов, за исключением колесных смазок. Это выражается в затвердевании алюминиевых смазок при хранении или при остановке механизмов и не имеет особого значения при применении мягких смазок. В случае избыточного содержания присадок при эксплуатации, а иногда и при хранении алюминиевые смазки могут чрезмерно размягчиться.

27. БУДУЩЕЕ АЛЮМИНИЕВЫХ СМАЗОК

В прошлом алюминиевые консистентные смазки находили более широкое применение, чем в последние годы. В снижении производства алюминиевых смазок значительную роль, по-видимому, сыграла высокая стоимость

Таблица 51

Характеристики алюминиевых консистентных смазок

Смазочный материал	Содержание мыла, %	Вязкость масла, *сст*	Температура каплепадения в °С, не ниже	Пенетрация после 60-кратного перемешивания
Для шасси				
Низкотемпературная	4	7,5—13	—	Полужидкая смазка
Зимняя	5	10—20	—	То же
Летняя	5	32—38	—	»
Зимняя	7	13—18	88	350—380
Летняя	8	20—23	93	330—360
Для централизованной смазки				
Маловязкая	10	34—38	82	310—340
Зимняя	8	65—70	77	355—385
Летняя	10	65—70	82	310—340
Для пресс-масленок				
0	4—7	65—70	77	355—385
1	7—10	65—70	82	310—340
2	9—12	65—70	85	265—295
3	11—15	65—70	90	220—250
4	14—18	65—70	93	175—205

Примечание. Вязкость масла, входящего в состав смазок для шасси, определяли при 98,9°, смазок для централизованной смазки и для пресс-масленок при 37,8°.

алюминиевых мыл по сравнению со стоимостью других мыл, применяемых для загущения смазочных масел. Алюминиевые консистентные смазки находили применение в основном благодаря их красивому внешнему виду, однако смазки, изготовленные на кальциевых мылах, имеют почти такой же внешний вид, и поэтому они в некоторых случаях вытеснили алюминиевые консистентные смазки.

Другой причиной снижения потребления алюминиевых консистентных смазок является расширение применения многофункциональных консистентных смазок. Алюминиевые консистентные смазки не могут использоваться в качестве многофункциональных смазочных материалов в основном из-за низкой температуры размягчения и плохой механической стабильности.

В последние годы удалось получить стеараты алюминия с высокой загущающей способностью, применение которых снижает стоимость алюминиевых консистентных смазок. Это указывает на проведение интенсивных работ по улучшению качества алюминиевых консистентных смазок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Amner J. W., Blott J. F. T. and Dawtrey S. Inst. Spokesman, 14, No. 8, 7, 1950.
2. Ashley Kenneth D. and Mason Scott. U. S. Pat. 2555104, may 29, 1951.
3. Bailey Grant C. and Whitney Wm. B. U. S. Pat. 2598154, may 27, 1952.
4. Beckmann G. French Pat. 849105, nov. 14, 1939.
5. Beerbower Alan and Calkins Austin E. U. S. Pat. 2343736, march 7, 1944.
6. Ibid., U. S. Pat. 2365037, dec. 12, 1944.
7. Beerbower Alan and Zimmer John C. U. S. Pat. 2372052, March 20, 1945.
8. Ibid., U. S. Pat. 2431453, nov. 25, 1947.

9. Ibid., U. S. Pat. 2449580, sept. 21, 1948.
10. Bloomenthal Sidney and Wood Frederick E. U. S. Pat. 2530804, nov. 21, 1950.
11. Blount. U. S. Pat. 2031405.
12. Bondi A. A. U. S. Pat. 2491641, dec. 20, 1949.
13. *Ibid.*, U. S. Pat. 2527789, oct. 31, 1950.
14. Boner C. J. U. S. Pat. 2267148, dec. 23, 1941.
15. Ibid., J. Phys. and Colloid Chem., 52, 1383—90, 1948.
16. Ibid., Inst. Spokesman, 15, No. 1, 7, 1950.
17. Bullard U. S. Pat. 2201217, may 21, 1940.
18. Burchfield Paul E., U. S. Pat. 2157647, may 9, 1939.
19. Calkins Austin E., Darley Ralph and Beerbower Alan, U. S. Pat. 2514311, july 4, 1950.
20. Carney S. C., U. S. Pat. 2374650, may 1, 1945.
21. Cawley C. M., Carlile J. H. G., King J. G. and Kingman, F. E. T., J. Inst. Petroleum, 33, 649, 1947.
22. Cornell Machine Co. Bulletin No. 201, 1948.
23. Darley, Ralph E. U. S. Pat. 2382694, aug. 14, 1945.
24. Dean Walter K. Inst. Spokesman, 15, No. 6, 12, 1951.
25. Evans E. A., Inst. Spokesman, 15, No. 1, 20, 1951.
25a. Farrington Bruce B. Ann. N. Y. Acad. Sci., 53 (Art. 4), 979. 1951.
26. Fiero George W., U. S. Pat. 2283602.
27. Flaxman Marcellus T., U. S. Pat. 2247577, july 1, 1941.
28. Fraser H. M., Inst. Spokesman, 5, No. 10, 5, 1942.
29. Fraser Harold M., U. S. Pat. 2380960, aug. 7, 1945.
30. Freuler Herbert C., U. S. Pat. 2266313, dec. 16, 1941.
31. Gurd Geo. W. and Sproule Lorne W., U. S. Pat. 2480647, aug. 30, 1949.
32. Horwitz Alexander. U. S. Pat. 1939170, dec. 12, 1933.
33. Hotten Bruce W., U. S. Pat. 2599553, june 10, 1952.
34. Houlton H. G., Miller B. D., Lenton P. A., Taylor J. A. and Adams B. E., Oil and Soap, 21, 258—63, 1944.
35. Houlton H. G., Sutton M. and Beverly H. W., Inst. Spokesman, 10, No. 9, 4, 1946.
36. Jones Norman L. U. S. Pat. 2469041, may 3, 1949.
37. Klemgard E. N. U. S. Pat. 1749251, march 4, 1930.
38. Klemgard E. N. U. S. Pat. 1975582, july 28, 1934.
39. Klemgard E. N., U. S. Pat. 1979934, nov. 6, 1934.
40. Klemgard E. N., Lubricating Greases: Their Manufacture and Use, p. 590, New York, Reinhold Publishing Corp., 1937.
41. Klemgard E. N., U. S. Pat. 2085534.
42. Licata Francis J. U. S. Pat. 2431760, dec. 2, 1947.
43. Licata Francis J., U. S. Pat. 2448721, sept. 7, 1948.
44. Lutz Wm. A. and Pool John W., U. S. Pat. 2320002, may 25, 1943.
45. McBain J. W., Mysels K. J. and Smith G. H., Trans. Faraday Soc., 42B, 173, 1946.
46. McCarthy P. R. and Ambrose H. A., U. S. Pat. 2364151, dec. 5, 1944.
47. MacLaren Frederick H., U. S. Pat. 2034405, march 17, 1936.
48. Mallinckrodt Chemical Works: Bulletin, «Aluminum Soaps for Lubricating Grease Manufacture», p. 9—14, 1949.
48a. Minich Arthur. U. S. Pat. 2390609, dec. 11, 1945.
49. Morehouse Glen H., Paper delivered NLGI Annual Meeting, oct. 1951.
50. Morway Arnold J., U. S. Pat. 2339873, jan. 25, 1944.
51. Morway Arnold J., U. S. Pat. 2396744, march 19, 1946.
52. Morway Arnold J. and Beerbower Alan, U. S. Pat. 2521395, sept. 5, 1950.
53. Mysels Karol J. Ind. Eng. Chem., 41, 1435—8, 1949.
54. Oronite Chemical Co., «Industrial Technical Bulletin Polybutenes», 1947.
55. Parker K. and Wagner E. F. Inst. Spokesman, 13, No 6. 10, 1949.
56. Roehner T. G. and Robinson R. C. Inst. Spokesman, 10, No. 12, 4, 1947.
57. Smith Gerould H., Rogers Lockhart B. and Mysels Karol J. J. Am. Oil Chem. Soc., 26, 135—8, 1949.
58. Sproule Lorne W. and Zimmer John C. U. S. Pat. 2394567, feb. 12, 1946.
58a. Standard Oil Development Co., British Patent 508326, june 29, 1939.
59. Standard Oil Development Co., British Patent 563429, aug. 15, 1944.
60. Standard Oil Development Co., French Patent 844162, july 20, 1939.

61. Standard Oil Development Co., British Pat 576470, apr. 5, 1946.
62. Stingley, Dale, Paper, delivered NLGI Annual Meeting, oct. 1942.
63. The British Thompson-Houston Co., Ltd., British Patent 451891, aug. 13, 1936.
64. Woods Harold A., Yates Wallace J., Klinger Leendert and Barton Robt. C., U. S. Pat. 2470965, may 24, 1949.
65. Young David and Myers Wm. H., U. S. Pat. 2504779, apr. 18, 1950.
66. Young Wm. S., U. S. Pat. 2430842, nov. 11, 1947.
67. Zimmer John C., U. S. Pat. 2380895, july 31, 1945.
68. Zimmer John C. and Morway Arnold J., U. S. Pat. 2380893, july 31, 1945.
69. Zimmer John C. and Morway Arnold J., U. S. Pat. 2365037, dec. 12, 1944.
70. Zimmer John C. and Morway Arnold J., U. S. Pat. 2374966, may 1, 1945.
71. Zimmer John C. and Morway Arnold J. U. S. Pat. 2189873, feb. 13, 1944.

ГЛАВА 8

БАРИЕВЫЕ КОНСИСТЕНТНЫЕ СМАЗКИ

1. ИСТОРИЯ

В связи с тем, что кальциевые мыла широко применяются для получения консистентных смазок, исследователи поставили перед собой задачу проверить возможность применения для этой же цели бариевых мыл. Как было установлено, бариевые мыла труднее поддаются диспергированию в масле, чем обычно применяемые кальциевые и натриевые мыла. Тем не менее, учитывая хорошие потенциальные свойства бариевых консистентных смазок, исследователи продолжали свою работу. Уже в 1943 г. Мак Ленан [10] сообщал, что бариевые смазки производятся в промышленном масштабе в течение нескольких лет. В настоящее время объем производства бариевых смазок достигает по крайней мере 6800 *т/год*.

Предполагалось, что применяемые бариевые мыла, содержащие избыток щелочи, являются мылами основного характера. Позднее анализ бариевого мыла показал, что при омылении жиров гидроокисью бария часть жирных кислот расщепляется. Получающиеся при этом низкомолекулярные кислоты образуют бариевые соли, которые наряду с остатками неизмененных мыл жирных кислот являются загустителями масел, а также действуют в качестве стабилизаторов.

Впоследствии было установлено, что бариевые смазки могут быть получены при взаимодействии смеси высокомолекулярных жирных кислот и кислот с короткой цепью с гидроокисью бария.

В литературе имеются также данные [1, 20] о производстве консистентных смазок на нормальных бариевых мылах.

2. СЫРЬЕ

При производстве бариевых консистентных смазок применяют животные жиры или жирные кислоты, а также кислоты, получаемые при окислении парафина, и некоторые растительные масла.

Гидроокись бария при производстве консистентных смазок вначале применялась в форме октагидрата бария. В настоящее время применяют пентагидрат бария, что уменьшает транспортные расходы и облегчает процесс производства вследствие снижения количества испаряемой воды. Товарный октагидрат бария содержит примерно 54% гидроокиси бария, в то время как пентагидрат бария содержит ее 77%.

Следует иметь в виду, что в открытой таре гидроокись бария, так же как и гашеная известь, поглощает из воздуха двуокись углерода. Образующийся в результате этого карбонат бария имеет меньшую реакционную способность по сравнению с гидроокисью бария, поэтому следует избегать продолжительного хранения гидроокиси бария, особенно в неисправной таре. Морвей и Циммер указывают в патенте [15], что присутствие карбоната бария затрудняет образование структуры смазки. Поэтому они реко-

мендуют применять свежекальцинированную или свежегидратированную окись бария.

Поскольку окись бария гидратируется очень легко, она является самым дешевым сырьем для производства бариевого мыла. При этом следует иметь в виду, что товарная окись бария содержит сульфид бария. При получении из нее гидроокиси бария образуется сероводород, удаление которого может быть связано с рядом затруднений.

Другие виды сырья, требующегося для производства бариевых консистентных смазок, рассмотрены в гл. 4.

3. СТРУКТУРА БАРИЕВЫХ СМАЗОК

Структура бариевых, так же как и других мыльных консистентных смазок, образована решеткой из мыльных волокон или кристаллитов мыла, удерживающей жидкий компонент смазки. Размеры волокон в значительной степени зависят от состава и способа производства смазки. Так называемые основные бариевые консистентные смазки имеют относительно короткие волокна. Современные смазки, получаемые на базе смесей жирных кислот и уксусной кислоты, имеют более длинные волокна. Преобладающие в первом случае комплексные мыла с $BaCO_3$ образуют короткие волокна, в то время как комплексные мыла с ацетатом бария образуют длинные волокна.

По-видимому, стабилизаторы структуры, отличные от бариевых солей, в такой же степени эффективны для бариевых смазок, как и для консистентных смазок на других мылах. Отт и сотрудники [16] утверждают, что в бариевых консистентных смазках желательно присутствие воды. Позднее Мак Леннан [10], рассматривая технологию приготовления таких смазок, указывал, что после приготовления мыльно-масляной смеси к ней добавляют небольшое количество воды, после чего ее частично обезвоживают. Очевидно все же, что оптимальное содержание воды в бариевых консистентных смазках значительно ниже, чем в кальциевых. Наличие воды для них не является столь же необходимым, как для многих других типов консистентных смазок. Оптимальная концентрация воды в бариевых смазках примерно равна 0,1% [10], однако для некоторых мыл эта цифра может увеличиться до 0,4%.

При анализе бариевой консистентной смазки, не содержащей избытка несвязанного бария [10], было установлено присутствие свободного жира в количестве 0,3%, который может выполнять роль модификатора структуры. В бариевых консистентных смазках, полученных на нормальных мылах, в качестве стабилизаторов структуры могут присутствовать жирные кислоты. Бариевые соли одноосновных кислот, содержащих не более шести углеродных атомов, также рассматривались как стабилизаторы бариевых консистентных смазок [7]. Наиболее эффективным в этом отношении является ацетат бария.

Более высокое содержание мыла в бариевых смазках по сравнению с большинством других типов консистентных смазок объясняется низкой диспергируемостью бариевого мыла.

4. ПРИСАДКИ К БАРИЕВЫМ СМАЗКАМ

К бариевым консистентным смазкам могут добавляться присадки тех же типов, что и к другим консистентным смазкам. Мак Леннан [10] утверждает, что антиокислительные присадки увеличивают индукционный период окисления бариевых смазок, так же как и в случае других консистентных смазок. В бариевые консистентные смазки вводят также противозадирные присадки.

5. ПРОИЗВОДСТВО БАРИЕВЫХ СМАЗОК

Для приготовления бариевых консистентных смазок могут применяться продукты окисления петролатума или парафина [6]. В связи с тем, что такие продукты наряду с жирными кислотами содержат разнообразные

соединения, например, сложные эфиры, кетоны и низкомолекулярные кислоты, некоторые из этих соединений или их соли могут действовать в качестве стабилизаторов структуры. Рекомендуемые способы производства подобных бариевых смазок основываются на смешении омыляемого материала с октагидратом бария, водой и минеральным маслом, взятых в количествах, эквивалентных удвоенному весу омыляемого материала. После нагрева смеси с целью обезвоживания для получения гладкой текстуры консистентной смазки требуется ее дополнительная механическая обработка. Готовая смазка должна иметь нейтральную или слабо кислую, но ни в коем случае не щелочную реакцию. Температура каплепадения таких смазок с пенетрацией 230—280 превышает 175°. После нагрева до 215° и охлаждения смазка не изменяется.

Один из процессов получения бариевой смазки заключается в следующем [20]: «Стабильная бариевая смазка на стеарате бария может быть приготовлена при добавке пептизатора — стеариновой кислоты. Стеарат бария диспергируют в минеральном масле путем нагрева при перемешивании. При температуре 185° в котле образуется вязкая смесь. Затем в котел добавляют 1% стеариновой кислоты, в результате чего вязкость смеси понижается и она становится жидкой. После непродолжительного перемешивания из котла сливают готовую смазку».

По данным Бергмана и сотрудников [1], бариевая консистентная смазка может быть приготовлена и на нормальном мыле. Для улучшения растворения бариевого мыла следует применять масло с вязкостно-весовой константой не ниже 0,870. Для производства такой смазки вначале в масле нафтенового основания, $\nu_{37,8^\circ} = 67$ *сст*, растворяют стеариновую кислоту. Затем туда же добавляют раствор гидроокиси бария. Смесь при непрерывном перемешивании подогревают до 100°, чтобы испарилась основная часть воды, а затем до 155°. Выдержанная в течение 15 мин. при этой температуре смесь затвердевает и приобретает каучукообразную текстуру. После этого нагревание прекращают, а перемешивание продолжают до тех пор, пока температура в котле не упадет до 95°. В процессе охлаждения (примерно при 115°) волокнистая масса превращается вначале в сухую хлопьевидную, а затем (примерно при 110°) в твердую зернистую тестообразную массу. При дальнейшем охлаждении она приобретает гладкую пастообразную текстуру. Когда температура упадет до 95°, для получения смазки желательной консистенции в массу добавляют масло. Затем готовую смазку выгружают из котла.

В результате получается прозрачная красноватая консистентная смазка, имеющая следующую характеристику.

Бариевое мыло, %	14
Свободная щелочь, % $Ba(OH)_2$	0,08
Свободные жирные кислоты, % олеиновой кислоты	0,1
Температура каплепадения, °С	145
Пенетрация без перемешивания при 25°	207
Пенетрация с перемешиванием при 25°	277

При производстве бариевых консистентных смазок важно, чтобы мыльная основа перемешивалась до тех пор, пока концентрация мыла не достигнет по крайней мере 40% номинального содержания мыла в смазке в период образования структуры смазки.

Лангер и Пьюриер [8] установили, что для получения стабильных консистентных смазок на нормальных бариевых мылах желательно применение жиров или жирных кислот, содержащих оксикислоты. Для изготовления таких смазок применяют гидрированное касторовое масло. Гидрированное касторовое масло или жирные кислоты, полученные из него, могут смешиваться с другими жирами. Наиболее предпочтительны для производства описываемых бариевых смазок экстракты из масляных гудронов нефтей нафтенового основания вязкостью 65—75 *сст* при 37,8°.

Процесс производства бариевых смазок на жирах, содержащих оксикислоты, заключается в следующем. В котел вводят равные количества гидрированного касторового и минерального масел. Туда же добавляют необходимое количество гидроокиси бария, разбавленной водой. Температуру в котле поддерживают на уровне 90°. Содержимое котла перемешивают до завершения процесса омыления, после чего смазку обезвоживают. Следует обращать внимание на то, чтобы температура в течение этого периода не превышала 150°. Затем для получения продукта необходимой консистенции в котел добавляют дополнительное количество масла. Типичная консистентная смазка, полученная этим способом, содержит 36% мыла, имеет температуру каплепадения 157°, пенетрацию без перемешивания 133 и с перемешиванием 203.

Морвею и Циммеру [15] удалось приготовить безводную обратимую консистентную смазку из нормального бариевого мыла. Чтобы получить такую смазку, требовалось избежать попадания карбоната бария при введении в качестве омыляющего агента гидроокиси или окиси бария. Наличие значительного количества карбоната бария, как указывают авторы, затрудняет образование структуры, ухудшает механическую стабильность и обратимость смазки. Эти исследователи не указывают, почему карбонат бария вредно влияет на свойства смазки, тем не менее можно предполагать, что это соединение изменяет растворимость бариевого мыла за счет образования комплексов. Чтобы исключить попадание в смазку карбоната бария, желательно применять свежекальцинированную или свежегидратированную окись бария. В некоторых случаях такие продукты следует хранить в инертной атмосфере, например, в атмосфере азота.

При изготовлении высококачественной бариевой консистентной смазки по описанной выше рецептуре используют нейтральное или слегка кислое бариевое мыло, получаемое в среде минерального масла при температуре примерно 95°. Такое мыло должно иметь pH, не превышающее 7,0. Типичная рецептура описываемой смазки следующая: 10% товарной олеиновой кислоты, 8,07% масляной суспензии гидроокиси бария, 81,93% смазочного масла из нефтей побережья Мексиканского залива с низкой температурой застывания.

Смесь гидроокиси бария с маслом содержит равные количества воды, кальцинированной окиси бария и масла. Олеиновую кислоту, суспензию гидроокиси бария и примерно $^1/_4$ минерального масла вводят в реакционную емкость. Смесь за короткое время при перемешивании подогревают до 95°, после чего к ней добавляют остаток масла. Затем котел охлаждают до комнатной температуры, при которой происходит дозревание смазки. Таким образом получают гладкую масленочную смазку. Затем смазку снова нагревают примерно до 150° для удаления воды, после чего разливают в тару, где она и остывает.

Готовая консистентная смазка прозрачна, имеет гладкую текстуру; температура каплепадения ее равняется 115°, пенетрация при 25° равна 320—340. Структура смазки после расплавления и охлаждения не изменяется. Подобная же смазка, приготовленная на 20% жирных кислот гидрированного рыбьего жира имеет пенетрацию 265—280 и температуру каплепадения 120°.

Спроул и Паттенден [18] описывают бариевую консистентную смазку, в которой для загущения смазочного масла используется смесь бариевого мыла сульфоновых кислот молекулярного веса от 300 до 500 и бариевой соли этансульфоновой кислоты. Такая смазка, состоящая из 16% сульфоната бария, 4,2% этансульфоновой кислоты, 6,4% октагидрата бария и 73,4% масла с индексом вязкости 40 и вязкостью 69 *сст* при 37,8°, содержит 0,3% свободной щелочи, имеет пенетрацию после перемешивания 215 и температуру каплепадения 125°.

Стабилизаторы структуры, требующиеся для получения некоторых консистентных смазок на нормальных бариевых мылах, могут понижать

их температуру каплепадения. Так, Кармикаэлу и сотрудникам [7] удалось приготовить консистентные смазки на стеарате бария. Один из образцов этих смазок содержал перед нейтрализацией 1% глицерина и 18% стеариновой кислоты. Температура каплепадения полученной смазки равнялась 115°.

Установлено [7], что при введении ацетата бария можно получить консистентные смазки с температурой каплепадения 175°. Это согласуется с данными других исследователей о том, что консистентные смазки, полученные на комплексных мылах, имеют относительно высокие температуры каплепадения.

Имеются сообщения о том, что при загущении масел бариевым мылом жирных оксикислот [18] можно получить смазки с температурой каплепадения 180°. Однако приведенные примеры не подтверждают этого. Так, при нейтрализации гидроокисью бария 80 частей оксистеариновой кислоты, полученной гидрированием рицинолевой кислоты в присутствии 379 частей венецуэльского веретенного масла селективной очистки, получается гладкая консистентная смазка с температурой каплепадения от 142 до 146°.

К бариевым смазкам во многих случаях добавляют ингибиторы окисления. Такие присадки вводят после завершения производства смазки, однако в такой момент, чтобы обеспечить полное смешение ингибитора со смазкой. Вместе с присадками в случае необходимости могут быть введены красители или одоризаторы.

В некоторых случаях готовую бариевую консистентную смазку для удаления из нее воздуха перед расфасовкой пропускают через гомогенизатор «Корнелл» или деаэратор.

Бариевые смазки могут содержать наполнители, подобные тем, которые добавляют и к другим консистентным смазкам.

Бариевые смазки на смешанных мылах

Для получения консистентных смазок были рекомендованы различные смеси бариевых мыл с мылами других оснований. Более подробные данные об этих смазках приведены в гл. 16. Здесь мы укажем лишь такие смазки, в которых содержание бариевого мыла преобладает.

Для получения смеси алюминиевого и бариевого мыл вначале из жирных кислот и гидроокиси бария готовят нейтральное или слабокислое бариевое мыло и к нему добавляют готовое алюминиевое мыло [14]. Можно предполагать, что в смазках, полученных таким образом, свободные жирные кислоты алюминиевого мыла действуют в качестве стабилизатора структуры бариевого мыла.

При загущении масел смесью бариевого и кальциевого мыл (содержание последнего составляло 20—25% общего содержания мыла) может быть получена консистентная смазка, более стабильная (по данным Брунструма и Адамса [4]), чем смазки, полученные на одном из этих мыл. Такие смазки готовят по схеме, предусматривающей нейтрализацию жирных кислот смесью щелочей в масляной среде.

При загущении минерального масла смесью мыл [9] — 60—80% бариевого, 10—30% кальциевого или стронциевого, 10—20% магниевого — получается водоупорная, термически обратимая консистентная смазка с высокой температурой плавления. Температура каплепадения этой смазки 130°. Смазка отличается высокой тиксотропностью: пенетрация без перемешивания равняется 125, после перемешивания 215.

Бариевые смазки на комплексных мылах

Комплексное мыло, как уже указывалось, было, очевидно, использовано при изготовлении первых товарных бариевых консистентных смазок. В подобных смазках, производящихся и в настоящее время, избыток щелочи

взаимодействует с низкомолекулярными жирными кислотами, которые образуются при окислении или расщеплении жирных кислот с длинной цепью. Наряду с такими смазочными материалами получают распространение и другие смазки, в которых загуститель образуется вследствие нейтрализации смеси низко- и высокомолекулярных кислот [12].

К описываемым смазкам могут добавляться нормальные бариевые мыла, бариевые соли минеральных кислот или низкомолекулярных органических кислот [12]. Для получения смазок на комплексных мылах предлагается применять комплексы различных металлических мыл, в которых содержится по крайней мере два различных атома металла, причем один из этих металлов многовалентный. Это позволяет получить смазку с преобладающим содержанием бариевого мыла [12]. Известна рецептура смазки [12], в состав которой входят нормальные бариевые мыла и гидроокись бария, обработанные углекислым аммонием или мочевиной в среде минерального масла.

6. СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ БАРИЕВЫХ СМАЗОК

Так называемые основные бариевые консистентные смазки в виде гладких маслянистых мазей от коричневого до темно-красного цвета слегка просвечивают в проходящем свете, однако темный цвет и, возможно, высо-

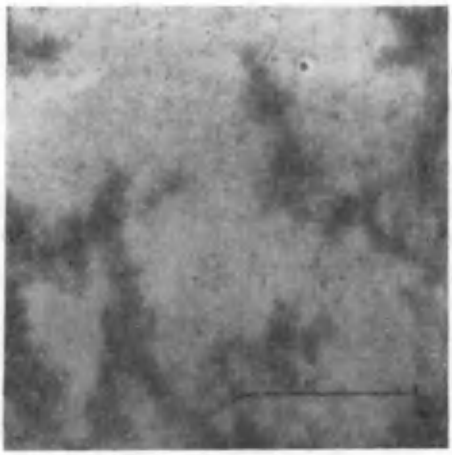


Рис. 79. Электронмикрофотография системы олеат бария — масло.

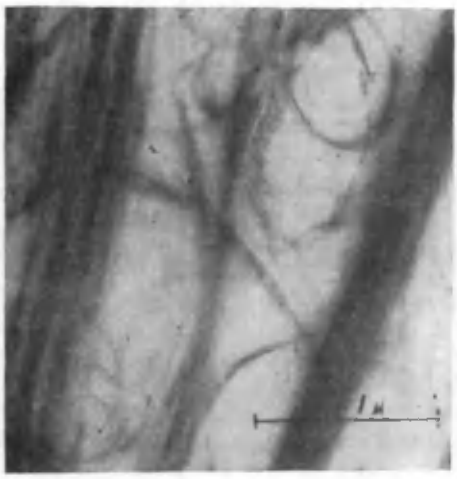


Рис. 80. Электронмикрофотография системы олеат — ацетат бария — масло.

кое содержание мыла уменьшают прозрачность смазки. Такие смазки иногда окрашивают в коричневый цвет с зеленоватым оттенком.

Бариевые консистентные смазки, получаемые при нейтрализации смеси низко- и высокомолекулярных жирных кислот, имеют волокнистую текстуру. При удалении из них воздуха они становятся прозрачными и приобретают гладкую текстуру. Вязкость минерального масла влияет на цвет смазки: смазки, содержащие более вязкие масла, обычно темнее смазок на маловязких маслах.

Три образца консистентных смазок, загущенных нормальными бариевыми мылами, характеризуются различным образом [8]: гладкие, прозрачные; тусклые, сероватые, липкие, маслянистые; прозрачные, гладкие.

На рис. 79 и 80 показана структура смазок, загущенных нормальными и комплексными бариевыми мылами. В первом случае олеат бария, диспергированный в минеральном масле, не образует волокнистой структуры,

в то время как комплексное соединение олеата и ацетата бария образует в масле хорошо различимую волокнистую структуру.

Бариевые консистентные смазки могут быть получены любой консистенции, однако основная часть таких продуктов имеет пенетрацию от 265 до 295. Вообще говоря, концентрация бариевого мыла, требующаяся для получения смазки определенной консистенции, обычно выше, чем при применении мыл других металлов. Наряду с этим загущающая способность бариевых мыл зависит от типа загустителя (табл. 52).

Таблица 52

Зависимость пенетрации бариевых смазок от содержания мыла

Тип мыла	Содержание мыла, %	Пенетрация
Нормальное	10	320—340
»	14	277
»	20	265—280
»	36	277
Комплексное гладкое	26	—
То же	22	240—260
Комплексное волокнистое	16	355—385
То же	20	310—340
»	23,5	265—295

Примечание. Различное содержание мыла в смазках с равной пенетрацией обусловлено тем, что они были изготовлены на разных заводах.

На рис. 81 представлена зависимость между пенетрацией и эффективной вязкостью бариевой консистентной смазки, полученная Мак Леннаном и Смитом [13].

Интересно сопоставить зависимость консистенции смазок разных типов от температуры. В результате определения пенетрации по Абрагамсу при температурах от —18 до +25° и выше оказалось, что относительное затвердевание при низких температурах исследованных смазок (две кальциевых, натриевая и гладкая бариевая), приготовленных на одном масле, примерно одинаково. Низкотемпературные свойства бариевых консистентных смазок зависят в значительной степени от вязкости и индекса вязкости масла, на котором они приготовлены. При применении маловязких масел с высоким индексом вязкости могут быть получены смазки, работоспособные при —40°.

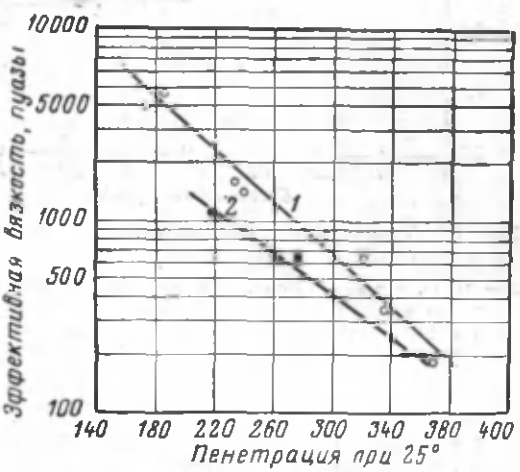


Рис. 81. Зависимость между пенетрацией и эффективной вязкостью при скорости деформации 10,8 $сек^{-1}$ для бариевых и кальциевых смазок.

1 — кальциевые смазки; *2* — бариевые смазки.

Было установлено, что волокнистая бариевая консистентная смазка, приготовленная на масле вязкостью 160 *сст* при 37,8°, может подаваться в узлы трения обычными нагнетателями с механическим приводом при температурах до 0° [3]. При применении масла вязкостью 87 *сст* при 37,8° можно получить смазку, прокачивающуюся уже при —18°. В табл. 53 приводятся данные о подаче смазки пневматическими нагнетателями, работающими при давлении 7 $кГ/см^2$ и температуре —18°. Бочки с консистентными

смазками и нагнетатели перед проведением испытаний выдерживались в течение недели при температуре испытания.

Таблица 53

Прокачиваемость волокнистой бариевой консистентной смазки при — 18°

Пенетрация после перемешивания	Вязкость масла, *сст*		Индекс вязкости масла	Производительность нагнетателя (*г/мин*) при времени работы, мин.					
	при 37,8°	при 98,9°		30	60	30	60	65	70
				насос А		насос В			
375	68,2	6,8	28	61	75	41	120	105	105
330	69,8	7,2	43	28	50	27	68	65	68
285	112	9,3	41	14	26	13	35	27	32
280	86,6	8,4	59	11	27	25	45	30	40

При перекачке консистентных смазок нагнетателями с механическим приводом серьезной проблемой является подвод смазки к всасывающей стороне нагнетателя. Подвод смазки зависит от ее прилипания к стенкам тары или, иными словами, от ее оползания по мере удаления смазки из нижней части тары.

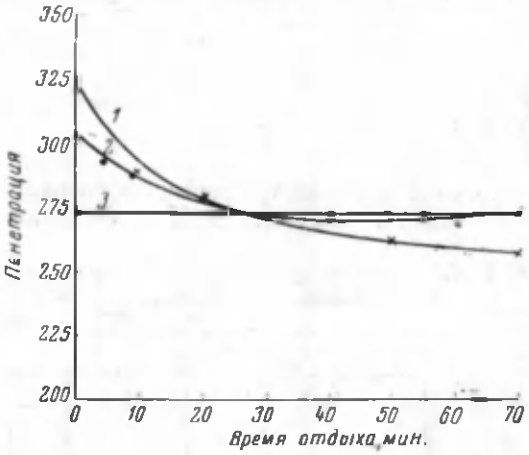


Рис. 82. Тиксотропное восстановление бариевых смазок.

1 — масло, $\nu_{37,8^\circ}$=110 *сст*, загущенное 18% основного бариевого мыла; *2* — масло, $\nu_{37,8^\circ}$= 110 *сст*, загущенное 25% основного бариевого мыла; *3* — масло, $\nu_{37,8^\circ}$=110 *сст*, загущенное 20% комплексного бариевого мыла.

Установлено, что подача волокнистых бариевых смазок к нагнетателям обеспечивается легче, чем смазок с гладкой текстурой.

Тиксотропные свойства бариевых консистентных смазок зависят от их состава и, может быть, от способа производства. Мак Леннан [10], рассматривая гладкие смазки, указывал: «Перетертые бариевые консистентные смазки часто ведут себя аномально в том отношении, что они после перемешивания в мешалке от пенетрометра не размягчаются, а сильно затвердевают». Бонером [2] было установлено обратное явление — размягчение смазок при перемешивании и последующее восстановление их структуры при отдыхе. На рис. 82 показано восстановление консистенции трех образцов (двух гладких и одного волокнистого) бариевых консистентных смазок после окончания перемешивания. В табл. 54 приводятся данные об изменении пенетрации таких смазок после перемешивания в мешалке от пенетрометра и последующего отдыха. Следует указать, что дальнейшее изменение пенетрации волокнистых бариевых консистентных смазок при хранении в течение нескольких месяцев незначительно. Пенетрация, определяемая по стандартному методу после 60-кратного перемешивания гладких бариевых смазок, при длительном хранении изменяется также незначительно. В то же время если определять пенетрацию без перемешивания, то у таких смазок наблюдается снижение пенетрации и по истечении 48 час. отдыха.

Мак Леннан и Смит [13] исследовали тиксотропные свойства консистентных смазок, прокачивая их через кольцевой капилляр. Среди исследо-

панных ими образцов смазок были две, по-видимому, волокнистые бариевые смазки.

Таблица 54

Тиксотропные свойства бариевых смазок на комплексных мылах

Показатели	Смазки		
	A	B	C
Текстура	Гладкая	Волокнистая	Гладкая
Содержание мыла, %	18	20	23
Пенетрация до перемешивания	—	—	235
Пенетрация после 60-кратного перемешивания	325	310	255
Пенетрация после 10 000-кратного перемешивания	—	—	270
Пенетрация после 60-кратного перемешивания и последующего отдыха в течение:			
10 мин.	290	282	—
20 мин.	280	275	—
30 мин.	275	273	
40 мин.	270	271	—
50 мин.	265	270	—
60 мин.	262	268	—
70 мин.	260	267	—
48 час.	—	—	215

Как и для консистентных смазок других типов, изменение скорости сдвига бариевых смазок слабо влияет на скорость их разрушения. Однако абсолютная величина разрушения при повышении скорости сдвига увеличивается.

На рис. 83, по данным тех же авторов, показана кинетика восстановления бариевой консистентной смазки [13]. Мак Леннан и Смит утверждают: «На основании проведенных наблюдений установлено, что степень восстановления свойств смазок сильно изменяется у различных образцов смазок одного типа. Указанное явление может быть проиллюстрировано данными, полученными и для некоторых бариевых смазок. Структура отдельных бариевых смазок после интенсивного перемешивания практически не восстанавливается».

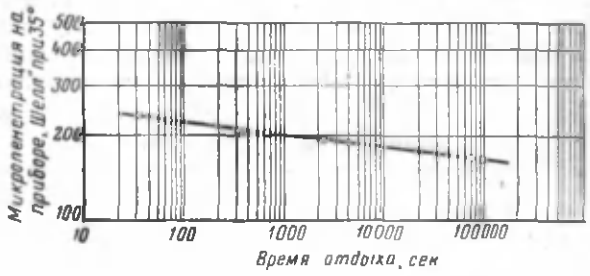


Рис. 83. Тиксотропное упрочнение бариевой смазки.

Мак Леннан [10] указывает, что хотя бариевые смазки не рекомендуются для применения при температурах выше 120°, тем не менее в специальных случаях возможно обеспечить их эффективное использование при таких температурах. Бонер и Миллер [3] указывают на возможность применения гладких и волокнистых бариевых смазок, полученных на комплексных мылах, при температурах 205° и даже выше. Смазки на нормальных бариевых мылах не могут использоваться при этих температурах.

Температура каплепадения бариевых консистентных смазок, приготовленных на комплексных мылах, превышает 175°, а в большинстве случаев даже 205°. Бариевые консистентные смазки независимо от количества и типа введенного в них мыла не бывают жидкими, как некоторые другие мыльные смазки.

Смит и сотрудники [17] изучали коллоидную стабильность бариевых консистентных смазок, используя, по-видимому, метод кратера, описанный в гл. 21. В одном из 10 испытанных образцов волокнистых бариевых смазок отделение масла после 10 месяцев хранения достигло 2,8%, средняя величина для пяти образцов за то же время составила 0,4%. Это свидетельствует о том, что коллоидная стабильность бариевых консистентных смазок может быть вполне удовлетворительной. Мак Леннан [10] указывает, что образец гладкой бариевой смазки после хранения в таре в течение 6 лет совершенно не выделил масла.

Бариевые консистентные смазки, содержащие комплексные мыла, имеют хорошую механическую стабильность. Удобными методами оценки механической стабильности консистентных смазок являются продолжительное перемешивание смазки в мешалке от пенетрометра или испытание в роликовом аппарате Шелл. Результаты оценки механической стабильности волокнистых бариевых консистентных смазок представлены в табл. 55.

Химическая стабильность бариевых консистентных смазок, так же как и смазок других типов, в значительной степени зависит от типа минерального масла, применяемого для их производства. Мак Леннан [10] упоминает, что индукционный период окисления одной из комплексных бариевых смазок равняется 96 час.

Практика эксплуатации подтвердила высокую водоупорность бариевых смазок. В этом отношении бариевые смазки аналогичны кальциевым.

Бариевые консистентные смазки могут с успехом использоваться в качестве антикоррозионных покрытий для защиты металлов. Эти смазки успешно применялись для консервации стальных листов, а также стальных деталей ферм, мостов и т. д. в условиях воздействия влажного воздуха, брызг морской воды и даже непосредственных ударов океанских волн [10].

Бариевые консистентные смазки при смешении с другими смазками подобно большинству других мыльных консистентных смазок размягчаются или изменяют свою структуру. Поэтому перед набивкой подшипников бариевой консистентной смазкой узлы трения необходимо полностью очистить от старых консистентных смазок других типов.

Таблица 55

Механическая стабильность волокнистых бариевых смазок

Показатели	Номер образца		
	1	2	3
Пенетрация до перемешивания . . .	235	—	—
Пенетрация после перемешивания:			
60-кратного	255	245	285
1000-кратного	—	265	—
10 000-кратного	270	280	315
100 000-кратного	—	340	—
Микропенетрация:			
перед испытанием в роликовом приборе Шелл	100	105	130
после испытания в роликовом приборе Шелл	115	135	165

7. СПЕЦИАЛЬНЫЕ БАРИЕВЫЕ СМАЗКИ

Как было отмечено выше, бариевые консистентные смазки применяют главным образом в качестве многофункциональных смазок для транспортных и сельскохозяйственных машин. Бариевые смазки с пенетрацией от 265 до 295 используют в узлах трения шасси, подшипниках ступиц колес и водяных помп и в карданных шарнирах. Такие же смазки широко применяют в качестве индустриальных смазок.

Имеются сведения о возможности введения в бариевые комплексные смазки щелочных наполнителей, например, окиси цинка [11]. Такие наполнители целесообразно применять в консистентных смазках, используемых в консервной промышленности и работающих в среде с кислой реакцией.

Бариевые консистентные смазки, содержащие противозадирные присадки, выдерживающие высокие давления, применяют для смазки прокатных станов.

Бариевая смазка с пенетрацией от 355 до 385 широко применяется для смазки узлов трения гусеничных тракторов. Эта же смазка используется при эксплуатации хлопкоуборочных машин и прядильных станков.

Описана бариевая консистентная смазка удельного веса больше единицы, не всплывающая в воде. В состав смазки входит экстракт, получающийся при очистке масла жидким SO_2 удельного веса $d_{15,6}^{15,6} = 1{,}0028$ [8]. Эту смазку изготовляют следующим образом. 6,8 *кг* гидрированного касторового масла и 6,8 *кг* экстракта загружают в котел с паровым обогревом. При перемешивании туда добавляют 3,7 *кг* гидроокиси бария и 4,5 *кг* воды. Температуру в котле поднимают до 90° и поддерживают на этом уровне в течение 5 час. После этого при температуре 140° смесь обезвоживают. При изготовлении смазки температура не должна быть выше 150°. В противном случае готовая смазка будет иметь зернистую текстуру. После обезвоживания образуется гладкая темно-коричневая тестообразная масса. В это время прекращают нагрев и добавляют в котел 5,4 *кг* экстракта и 0,9 *кг* масла. Перемешивание продолжают до снижения температуры в котле до 55°. В результате получается матовая маслянистая смазка серого цвета, имеющая следующую характеристику.

Содержание бариевого мыла, %	36
Температура каплепадения, °С	155
Пенетрация без перемешивания	133
Пенетрация с перемешиванием	203
Удельный вес	1,07

Высокий удельный вес смазки объясняется наличием бариевого мыла, так как удельный вес масла, входящего в состав смазки, равняется всего 1,003.

8. АНАЛИЗ БАРИЕВЫХ СМАЗОК

Стандартный метод анализа состава консистентных смазок — ASTM D128-47 — неприменим в случае загущения смазок комплексными мылами. Результаты, получаемые по этому методу, характеризуют содержание в смазке мыла, присутствующего лишь в виде соединений высших жирных кислот. Содержание мыла в комплексных бариевых консистентных смазках выражают обычно по стандартному методу. Содержание различных бариевых солей водорастворимых кислот при этом не учитывается.

При производстве и анализе бариевых консистентных смазок на комплексных мылах удобно выражать содержание в них отдельных компонентов в виде отношения граммэквивалентов (в %). Это отношение выражается следующим образом:

$$\text{отношение эквивалентов} = \frac{\text{граммэквиваленты связанного Ba} \times 100}{\text{граммэквиваленты связанных жирных кислот}}$$

9. БУДУЩЕЕ БАРИЕВЫХ СМАЗОК

Бариевые консистентные смазки несколько дороже большинства смазок других типов, однако их применение все же целесообразно, так как они имеют высокие температуру каплепадения, механическую стабильность и водоупорность. Несомненно, что качество бариевых смазок будет улучшаться и они получат в будущем большее распространение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bergmann Eric A., Ashburn Harry V. and Eckert George W. U. S. Pat. 2450224, sept. 28, 1948.
2. Boner C. J. Phys. and Colloid Chem., 52, 1283—90, 1948.
3. Boner C. J. and Miller G. W. Inst. Spokesman, 12, No. 3, 20—1, 24—6, 1948.
4. Brunstrum Lawrence C. and Adams Elmer Wade. U. S. Pat. 2070781, feb. 16, 1937.
5. Burwell A. W. and Camelford J. A. «Synthetic Fats in Grease Making», Годичная конференция NLGI, Чикаго, октябрь 1939.
6. Camelford James A. U. S. Pat. 2303256, nov. 24, 1942.
7. Carmichael Emmett S. and Armstrong Eldon L. U. S. Pat. 2564561, aug. 14, 1951.
8. Langer Theodore and Puryear Oney P. U. S. Pat. 2503749, apr. 11, 1950.
9. Leyda Frank A. U. S. Pat. 2389523, nov. 20, 1945.
10. McLennan L. W. Inst. Spokesman, 8, No. 1, 1, 4—7; No. 2, 2—4, 1944.
11. McLennan Lester W. U. S. Pat. 2417428, march 18, 1947.
12. McLennan Lester W. U. S. Pat. 2417433, march 18, 1947.
13. McLennan L. W. and Smith G. H. ASTM Bulletin, 152, may 1948, p. 71—5.
14. Morway Arnold J. and Zimmer John C. U. S. Pat. 2332247, oct. 19, 1950.
15. Morway Arnold J. and Zimmer John C. U. S. Pat. 2504717, apr. 18, 1950.
16. Ott Thomas F., Clark Philip S. and Van Marter Claude H. U. S. Pat. 2033148, march 10, 1936; 2154383, apr. 11, 1939.
17. Smith T. D., Amott E. and McLennan L. W. Inst. Spokesman, 14, No. 4, 1—7, 1950.
18. Spoule Lorne W. and Pattenden Warren C. U. S. Pat. 2535101, dec. 26, 1950.
19. Van Olphen Hendrick. Датский пат. 65,126, 15 февраля 1950.
20. Witco Chemical Co. Bulletin «Witco Stearates», nov. 1946.

ГЛАВА 9

КАЛЬЦИЕВЫЕ КОНСИСТЕНТНЫЕ СМАЗКИ

1. ИСТОРИЯ

Кальциевые смазки среди других мыльных консистентных смазок в течение длительного времени занимали первое место по объему производства. До настоящего времени они продолжают широко применяться вследствие относительно низкой стоимости, хорошей водоупорности, стабильности при температурах, характерных для эксплуатации большинства механизмов, транспортных, сельскохозяйственных и других машин. Кальциевые смазки имеют гладкую текстуру, что облегчает их применение и снижает потери мощности в узлах трения. Простота приготовления кальциевых смазок на базе смоляных кислот, извести и минерального масла, известных под названием осевых (колесных) смазок или смазок холодной варки, способствовала ранее их широкому распространению. Однако такие смазки ввиду плохих эксплуатационных свойств были в значительной мере вытеснены другими более качественными кальциевыми смазками.

2. СЫРЬЕ

Кальциевые мыла, используемые для загущения смазочных масел, могут быть получены почти на любых жирах или жирных кислотах. Жиры, имеющиеся в США в достаточных количествах (говяжий, конский и свиной с титром 37—43°), вполне пригодны для этой цели. В состав этих жиров входят смеси жирных кислот — олеиновой, пальмитиновой и стеариновой с небольшим количеством высокоплавких жирных кислот.

В других странах из-за дефицитности технических жиров применяют и другие жировые материалы. Для производства кальциевых смазок могут быть использованы пальмовое масло и полувысыхающие масла, например, соевое и хлопковое. Однако температура каплепадения кальциевых консистентных смазок, полученных на растительных маслах, несколько понижается по сравнению со смазками, приготовленными на животных жирах. Кроме того, смазки на таких маслах имеют худшие антиокислительные свойства.

Для производства консистентных смазок обычно применяют технические жиры. Характеристики товарных технических жиров приведены в табл. 19. Свойства и методы испытаний этих жиров рассмотрены в разд. 5 гл. 4. Наиболее целесообразно использовать жиры белого цвета В или более светлые. Большое кислотное число непрогорклого жира не служит браковочным признаком. Присутствие от 5 до 7% свободных жирных кислот ускоряет омыление жира в открытом котле благодаря усилению эмульгирования реакционной массы.

На большинстве заводов предпочитают использовать натуральные необработанные животные жиры. В некоторых случаях кальциевые смазки готовят на олеомаргарине или саломасе. На других заводах применяют технический жир и свиное сало или их смеси.

В последнее время высказываются опасения, что технические жиры недостаточно идентичны по составу и поэтому их не следует применять. Соглашаясь с таким утверждением, необходимо отметить, что большинство заводов консистентных смазок в настоящее время получает сырье, соответствующее утвержденным спецификациям.

Жирные кислоты, применяемые при производстве кальциевых смазок, относятся в основном к кислотам, получаемым из упомянутых выше жиров. Использование методов ректификации и селективной очистки или разделения жирных кислот, а также процессов их гидрогенизационной переработки позволяет получить для производства смазок сырье необходимого качества. Конечно, при этом стоимость выделенных или очищенных жирных кислот соответственно увеличивается. В прошлые годы почти все жирные кислоты после расщепления жиров разделялись перегонкой на отдельные фракции. В настоящее время на рынок поступают жирные кислоты непосредственно после расщепления жира в колонне. Процесс расщепления проводят при противоточном движении воды и жира. Давление в колонне при этом поддерживается на таком уровне, чтобы вода даже при весьма высоких температурах находилась в жидком состоянии. Перегнанные жирные кислоты практически не содержат глицеридов, неочищенные кислоты содержат до 2% нерасщепленного жира.

На некоторых заводах для производства кальциевых консистентных смазок применяют жирные кислоты, полученные из осадков хлопкового масла. Обычно применяют высокоочищенные жирные кислоты двойной перегонки, имеющие светлую окраску. В некоторых случаях такие жирные кислоты частично гидрируют для преобразования части или всех высоконепредельных кислот в более стабильные к окислению насыщенные соединения.

При производстве некоторых смазок применяют гидрированные кислоты рыбьего жира; для изготовления обычных кальциевых консистентных смазок их использовать нежелательно. Расход жиров для получения кальциевых смазок заданной консистенции в случае использования таких кислот увеличивается. Возможно, что это объясняется большей растворимостью в масле мыл, получаемых при нейтрализации кислот с длиной цепи C_{20} и C_{22}, входящих в состав гидрированных кислот рыбьего жира. В Англии для производства кальциевых консистентных смазок широко применяют жирные кислоты шерстяного жира.

Для получения кальциевых колесных смазок используется смоляное масло, спецификации на которое отсутствуют. Поэтому если смоляное масло получают от разных поставщиков, то предварительно необходимо проверить его качество. После этого в лабораторных условиях отрабатывают технологический режим изготовления смазок применительно к качеству смоляных кислот.

Гашеная известь, используемая для производства кальциевых смазок, не должна содержать в больших количествах карбонатов кальция, магния и кремния. В присутствии соединений марганца, иногда содержащихся в извести, получаемой из ракушек, ускоряется окисление смазки: через несколько месяцев после изготовления смазка изменяет цвет и на ее поверхности образуются корки. Химический анализ гашеной извести недостаточно характеризует ее свойства. Извести одинакового химического состава могут обладать различной реакционной способностью. Лучшие результаты, по-видимому, даст сравнительное испытание извести обычно используемого сорта с вновь полученной партией гидрата окиси кальция.

С точки зрения структурообразования кальциевые консистентные смазки, по-видимому, менее прихотливы к качеству смазочных масел, чем любые другие смазки. Поэтому при выборе масел в большей мере можно руководствоваться экономическими соображениями, при том условии, конечно, что во всех других отношениях используемые масла будут обладать удовлетворительными свойствами. Использование масел с высоким

индексом вязкости или вязкостью более 32 *сст* при 98,9° связано с рядом неудобств. Общие рекомендации по групповому химическому составу смазочных масел с точки зрения структурообразования в них кальциевых мыл в настоящее время даны быть не могут. Более подробно свойства масел применительно к их использованию для варки консистентных смазок рассмотрены в *гл. 4*.

3. СТРУКТУРА КАЛЬЦИЕВЫХ СМАЗОК

Теория строения консистентных смазок рассмотрена в гл. 2. Здесь мы постараемся приложить эту общую теорию к кальциевым смазкам.

Структурный каркас кальциевых консистентных смазок образован волокнистыми кристаллитами мыла. Почти во всех кальциевых смазках в качестве модификатора структуры применяется вода, действие которой, по всей вероятности, заключается в повышении растворимости мыла. Кроме того, вследствие гидратации мыла облегчается процесс его кристаллизации. Для стабилизации систем кальциевое мыло — минеральное масло применяют и другие соединения, модифицирующие структуру консистентных смазок. Все присадки такого типа, включая воду, по-видимому, изменяют характер поверхности кристаллитов кальциевого мыла, адсорбируясь на ней.

Описанный механизм действия воды в системах кальциевое мыло — масло был подтвержден Фаррингтоном и Бердселлом [17] при электронномикроскопическом исследовании смазок. Структура консистентной смазки, содержащей кальциевое мыло технического жира и 1,3% воды, имела вид сетки из двойных перекрученных волокон. После частичного обезвоживания (содержание воды 1,1%) было отмечено раскручивание волокон. При дальнейшем обезвоживании (0,7% воды) в смазке удалось обнаружить лишь следы волокон. При уменьшении содержания воды до 0,4% все волокна исчезли и мыло перешло в основном в аморфное состояние. В образце безводной кальциевой смазки структура, различимая в электронном микроскопе, не была обнаружена. После добавки к безводной смазке для гидратирования мыла 1,3% воды было отмечено образование волокон неправильной формы. При введении 1,8% воды длина волокон существенно увеличилась.

На рис. 13, *а—д* показан постепенный распад волокнистой структуры кальциевой смазки по мере ее обезвоживания.

Приведенные экспериментальные данные относятся к воде как к стабилизатору систем кальциевое мыло — масло, однако механизм действия большинства других модификаторов структуры, по-видимому, подобен только что описанному. Фаррингтон и Бердселл [17] показали, что при добавлении к системе кальциевое мыло — масло стеариновой кислоты также наблюдается увеличение длины волокон.

Представляет интерес изучение характера связывания масла в кальциевых консистентных смазках. Некоторые исследователи считают, что масло удерживается капиллярными силами в ячейках решетки, образованной маленькими мыльными волокнами. Фаррингтон [16] установил, что волокна мыла имеют длину от 1 до 1,5 μ и ширину от 0,05 до 0,1 μ. Другие исследователи считают, что масло удерживается либо адсорбционными силами, либо вследствие проникновения его между переплетающимися волокнами, что обусловливает снятие напряжений, существующих в сухой мыльной решетке. Адсорбция масла может быть вызвана силами, действующими внутри волокон загустителя. Для удержания масла кристаллитами мыла может потребоваться стабилизатор. Галлей и Пуддингтон [20] подтвердили это, смачивая безводный стеарат кальция водой. До обработки водой мыло плохо смачивается маслом. После погружения мыла в воду масло хорошо растекается по поверхности стеарата кальция.

4. ПРИСАДКИ К КАЛЬЦИЕВЫМ СМАЗКАМ

В кальциевых консистентных смазках могут применяться присадки, имеющие различное назначение: они служат модификаторами структуры или улучшают эксплуатационные свойства смазки. К кальциевым смазкам могут добавляться одна или несколько присадок.

К модификаторам структуры кальциевых смазок относятся вода, жирные кислоты, жиры, мыла других оснований, соли низкомолекулярных или минеральных кислот, спирты, глицерин, гликоли, фенолы, канифоль, амины и другие соединения.

Вода как модификатор структуры кальциевых смазок

Отдельные присадки или их комбинации действуют наиболее эффективно при некотором оптимальном содержании. Это особенно отчетливо проявляется в случае кальциевых смазок, содержащих в качестве стабилизатора воду. Кальциевые консистентные смазки, содержащие недостаточное количество воды, имеют зернистый внешний вид и низкую коллоидную стабильность. При избытке воды пенетрация консистентной смазки увеличивается, внешний вид ее ухудшается. Оптимальное содержание воды обычно соответствует образованию моногидрата кальциевого мыла. В то же время оно, несомненно, зависит от типа жирной кислоты, применяемого смазочного масла и наличия в смазках других компонентов. Отсутствие общего мнения относительно оптимальной концентрации воды в кальциевых консистентных смазках связано, очевидно, с тем, что чистые трехкомпонентные системы кальциевое мыло — минеральное масло — вода практически встречаются крайне редко.

Если мыло получено омылением жиров, то в смазке будет присутствовать не только глицерин, но и неомыленный жир. В мыле, полученном при нейтрализации жирных кислот, могут присутствовать либо свободные жирные кислоты, либо гидроокись кальция. Холмс и Макссон [31], а также Родес и Ваннамейкер [61] пришли к выводу о невозможности стабилизации нейтрального кальциевого мыла, диспергированного в минеральном масле. Эти авторы применяли для стабилизации систем мыло — масло жирные кислоты. Согласно развиваемым ими взглядам свободные жирные кислоты имеют для стабилизации таких систем более важное значение, чем вода.

Вода широко применяется и, конечно, является самым дешевым стабилизатором кальциевых консистентных смазок. Поэтому важно установить оптимальное содержание ее в смазках. Отто [58] долгое время собирал материалы о содержании воды в заводских партиях кальциевых консистентных смазок. Сырье и технология производства всех этих смазок были идентичными. Для приготовления мыла применялось конское сало, омыляемое гашеной известью. Загущаемой средой служило масло из техасских нефтей вязкостью 64,7 *сст* при 37,8°. В консистентных смазках, загущенных примерно 11% мыла, содержание влаги колебалось от 0,3 до 1,4%, считая на готовую смазку. При содержании примерно 15% мыла концентрация воды составляла от 0,4 до 1,4%. Изменение содержания воды не влияло заметно на консистенцию и текстуру консистентных смазок. К сожалению, данные о содержании свободного жира или жирных кислот в изученных смазках этим автором не приводятся.

Клемгард [37] приготовил серию кальциевых консистентных смазок, содержащих 16,68% жира и различное количество извести. Для стабилизации структуры консистентной смазки, содержащей 0,8% свободных жирных кислот и 1,25% свободного жира, требовалось только 0,3% воды. При содержании 0,7% свободных жирных кислот и 0,95% жира для получения стабильной консистентной смазки требовалось 0,4% воды. При наличии лишь следов свободных жирных кислот (0,04% или менее) и 0,5—0,65% жира, для того чтобы получить стабильную консистентную смазку, требо-

валось ввести в нее 1,65% воды. При содержании в смазке 0,8% воды она была очень мягкой.

Определяя необходимую концентрацию воды для стабилизации структуры консистентной смазки при различном содержании в ней извести и жира, Клемгард [37] пришел к следующим выводам. При недостатке извести требуемая концентрация воды снижается, а при избытке — увеличивается. Это объясняется тем, что при недостатке извести часть жиров или жирных кислот остается несвязанной и стабилизирует структуру консистентной смазки. При наличии в смазке свободной извести требуется избыток воды, так как часть ее может расходоваться на гидратацию извести. Полученные Клемгардом данные игнорировать нельзя, однако при этом не следует забывать, что они относятся к смазкам, приготовленным в лаборатории.

Лоуренс [40] относит воду, глицерин и гликоли к пептизаторам кальциевого мыла в минеральном масле и утверждает, что при избытке извести такие соединения не оказывают пептизирующего действия.

Согласно Кауфману [34] количество воды, требующейся для стабилизации кальциевых консистентных смазок, зависит от титра применяемого жира. С повышением температуры плавления жира требуемая концентрация воды возрастает. Этот вывод согласуется с мнением Гарлика [22] о том, что чем мягче и менее насыщены жиры, применяемые для получения кальциевых консистентных смазок, тем меньше воды требуется для стабилизации смазок.

Говоря о количестве воды, требующейся для стабилизации кальциевых консистентных смазок, следует иметь в виду, что для эффективной стабилизации структуры вода в процессе варки смазок должна быть хорошо диспергирована. Холде [30] и Клемгард [38] сообщают об обнаружении в кальциевых консистентных смазках небольших капелек воды, однако в случае отсутствия избытка воды и при надлежащем ее диспергировании (вода должна добавляться при температуре не ниже 80°, лучше всего при 95—105°) присутствие капель воды в смазках исключается.

Ввиду большого разнообразия состава минеральных масел, даже полученных из нефтей одного месторождения, отсутствуют какие-либо общие закономерности, касающиеся влияния природы масла на содержание воды, требующейся для стабилизации кальциевых консистентных смазок. Сказанное еще больше усложняется, если учесть различные способы и глубину очистки отдельных сортов масел, применяемых при производстве консистентных смазок. Кауфман [34] тем не менее утверждает, что для стабилизации кальциевых смазок, приготовленных на очень вязких минеральных маслах, требуется больше воды, чем в случае консистентных смазок с тем же содержанием мыла, но полученных на менее вязких маслах.

По данным Галлея и Пуддингтона [21], количество воды, требующейся для стабилизации кальциевых консистентных смазок, как правило, зависит от содержания глицерина и кислотности применяемого мыла. Это имеет серьезное значение, потому что кальциевые консистентные смазки редко представляют трехкомпонентные системы. Эти исследователи приготовили шесть образцов кальциевых смазок с различным содержанием свободных жирных кислот и определили концентрацию воды, требующуюся для стабилизации этих смазок. При рассмотрении результатов исследований, представленных в табл. 56, нетрудно заметить минимальное суммарное содержание жирных кислот и воды, требуемое для стабилизации смазок.

В качестве вспомогательных агентов при гидратации кальциевых мыл в минеральном масле Брунструм и Лиэ [11] применяли поверхностно-активные вещества. Для этой цели оказалось возможным использовать различные смачивающие агенты. Алкилбензольные производные сульфонатов натрия в концентрации 0,25—0,5% эффективно стабилизируют смазки, содержащие 16,7—18,2% мыла, из которых 4—17% приходится на натриевые мыла. При применении для гидратации вспомогательных

Таблица 56

Стабилизация систем кальциевое мыло—масло водой и свободными жирными кислотами [21]

Образец смазки	Содержание свободных жирных кислот, %	Содержание воды, %	Суммарное содержание свободных жирных кислот и воды, %
1	0,80	0,40	1,20
2	0,48	0,81	1,29
3	0,86	0,64	1,50
4	0,71	0,45	1,16
5	0,60	0,86	1,46
6	0,60	0,86	1,46

агентов была установлена возможность гидратации таких кальциевых мыл, которые обычно не гидратируются. Это позволяет получать стабильные консистентные смазки на таких мылах. Приведенный пример использования поверхностно-активных веществ не следует рассматривать как общую рекомендацию применения их для стабилизации кальциевых смазок.

Олд [2] приводит данные об эффективности применения глицерина (наряду с водой) для стабилизации кальциевых консистентных смазок. Во время войны жирные кислоты, содержащие примерно 10% жиров, были практически единственным жировым материалом, используемым для производства смазок в Англии. При пониженном содержании воды в кальциевых консистентных смазках, приготовленных на таких кислотах, пенетрация их после хранения в течение примерно одного месяца повышается на 30—50 пунктов. Для предупреждения таких изменений целесообразно увеличить концентрацию глицерина и воды в смазке.

Различные стабилизаторы структуры кальциевых смазок

Стабилизаторами структуры кальциевых консистентных смазок могут служить гликоли. Например, для получения низкотемпературных кальциевых консистентных смазок, изготовляемых на минеральных маслах с температурой застывания ниже —45°, в качестве стабилизатора структуры целесообразно применять вещества с низкой температурой застывания. Использованный в одном случае стабилизатор [48] состоял из 1,5—5% водного раствора глицерина и растворимых в воде гликолей, имеющих не более четырех углеродных атомов в молекуле.

Для стабилизации структуры кальциевых консистентных смазок могут использоваться высшие спирты. Получение при омылении стеарина шерстяного жира стабильных консистентных смазок подтверждает целесообразность использования высших спиртов для рассматриваемых целей.

Жирные кислоты шерстяного жира также могут применяться в качестве стабилизирующих агентов [27]. Кальциевые консистентные смазки с такими добавками после нагрева до температур выше 100° и последующего охлаждения не выделяют масла.

Кауфман и Барнетт [35] в качестве стабилизатора структуры кальциевых смазок применяли ланолин и другие вещества. Так, к кальциевым смазкам, содержащим 6—30% мыла, они добавляли 1—3% ланолина, 0,5—1,9% стабилизатора, относящегося к классу сложных эфиров, и 0,4—0,8% свободных жирных кислот. Смесь жирных кислот содержала более 40% предельных кислот более высокого молекулярного веса, чем стеариновая кислота. В качестве стабилизаторов структуры можно использовать те же высшие жирные кислоты, которые входят в состав мыльного загустителя смазки. В этом случае при варке в котел вводят избыточное количе-

ство нейтрализуемых жирных кислот. Полученная консистентная смазка практически не содержала воды и глицерина. Температура каплепадения готовой консистентной смазки не указана.

Стабилизатор типа сложного эфира был получен при взаимодействии высшей жирной кислоты и многоосновного спирта. Наиболее эффективными стабилизаторами оказались (в порядке уменьшения эффективности): моностеарат глицерина, дистеарат триэтиленгликоля и моностеарат триэтиленгликоля.

Бунструм [8] для стабилизации кальциевых консистентных смазок, полученных на базе жирных кислот, вводил в них 3% воды и 2—8% частичных сложных эфиров многоосновного спирта и жирной кислоты (например, товарный стеарат дигликоля). Он предложил уравнение, позволяющее определить необходимое содержание стабилизатора в смазке. Согласно этому уравнению концентрация стабилизирующего агента для кальциевых консистентных смазок изменяется пропорционально квадратному корню из содержания мыла и кинематической вязкости масла при 37,8°. Рекомендуемое уравнение записывается в следующей форме:

$$S = C\sqrt{S'k},$$

где S — концентрация стабилизатора в % вес.;
C — константа;
S' — содержание мыла в % вес.;
k — кинематическая вязкость масла, входящего в состав консистентной смазки, при 37,8° в стоксах.

Для товарного стеарата дигликоля оптимальное значение C, по-видимому, равно 1. Низший предел C для достаточно стабильных консистентных смазок равен 0,5, а верхний — примерно 2,5. Это уравнение, как указывает автор, применимо и к другим стабилизирующим агентам. Константа C зависит от природы базового масла, характера химического соединения, применяемого в качестве стабилизатора, и концентрации в смазке других компонентов.

Некоторые авторы [55, 67] рекомендуют применять готовые кальциевые мыла, содержащие небольшое количество сложных эфиров многоатомных спиртов. В состав мыла и сложных эфиров входят одни и те же жирные кислоты. Такую смесь можно диспергировать в минеральном масле без дополнительной добавки стабилизаторов. Для образования загустителя жирную, например, стеариновую, кислоту (взятую в избытке) сплавляют с гашеной известью, после чего непрореагировавшую жирную кислоту этерифицируют многоосновным спиртом для получения сложного эфира, в молекуле которого имеется по крайней мере одна свободная гидроксильная группа. Удовлетворительными стабилизаторами этого типа являются моностеарат глицерина или моностеарат диэтиленгликоля. Концентрация этих соединений равняется примерно 10%, считая на мыльный загуститель.

Спирты с низкой температурой кипения также могут служить стабилизаторами структуры кальциевых консистентных смазок, хотя они, по-видимому, применяются редко. Некоторое применение находят растворимые в масле одноосновные спирты с температурой кипения около 95° (1—8%) или выше 120° (3—6%). Спирты могут использоваться как для стабилизации безводных кальциевых консистентных смазок, так и смазок, в состав которых входит до 3% воды. Для стабилизации безводных систем применяют следующие спирты нормального строения: пропиловый, бутиловый или амиловый (концентрация 4%). Такие соединения вводят после окончания варки смазки при температуре 82—88°.

Галлей и Пуддингтон [21] добавляли в смазки по 1% (считая на содержание мыла) одного из следующих спиртов: метилового, этилового, *н*-пропилового или *н*-бутилового. Присадки вводили при температурах, не-

сколько превышающих температуру кипения спиртов. Все перечисленные спирты оказались превосходными стабилизаторами структуры.

Эти же исследователи [21] установили, что октиловый спирт, бутилцеллозольв, бутилкарбитол [2-(2-бутоксиэтокси)-этанол] и некоторые парафины (не поименованные), обеспечивая стабильность систем кальциевое мыло — минеральное масло, значительно влияют на их текстуру. При избытке таких присадок смазка приобретает вид загустевшего масла.

Большинство применяемых при производстве кальциевых консистентных смазок стабилизаторов структуры относится, по-видимому, к рассмотренным выше классам соединений. Несомненно, однако, что для этой цели могут использоваться и многие другие продукты. Так, имеются указания на применение солей сложных эфиров сульфокарбоновых кислот, как, например, натриевой соли диоктилового сложного эфира сульфоянтарной кислоты [74]. Можно напомнить о том, что тетраметилдиаминодифенилметан (0,05—5,0%) применяют в качестве стабилизатора кальциевых консистентных смазок [15]. Небольшие количества мыл других оснований также могут служить стабилизаторами структуры кальциевых смазок.

Фаррингтон и Бердселл [17] относят к числу модификаторов структуры кальциевых консистентных смазок ацетат кальция. Соли других низкомолекулярных кислот, по-видимому, также могут оказывать аналогичное действие.

Противозадирные присадки

В некоторых случаях возникает необходимость улучшения противозадирных свойств кальциевых консистентных смазок. Для этой цели могут использоваться противозадирные присадки, аналогичные рассмотренным в разделе 21 гл. 3. Эти присадки должны добавляться к готовой консистентной смазке при возможно более низких температурах. Некоторые присадки такого типа вызывают размягчение консистентных смазок. Поэтому, прежде чем рекомендовать их к применению, необходимо провести лабораторные исследования по изучению изменения структуры смазок при добавке присадок.

Практически в кальциевые консистентные смазки в качестве противозадирной или противоизносной присадки вводят трикрезилфосфат. В некоторые кальциевые консистентные смазки, предназначенные для использования в узлах трения прокатных станов и приготовленные на вязких маслах, добавляют осерненные жиры и свинцовое мыло.

Антиокислительные присадки

В большинстве случаев неингибитированные кальциевые консистентные смазки обладают достаточной химической стабильностью. Иногда для улучшения антиокислительной стабильности в кальциевые смазки вводят присадки, рассмотренные в разд. 14 и 15 гл. 3.

Для того чтобы действие таких присадок было достаточно эффективным, в состав консистентных смазок не должны входить легкоокисляющиеся компоненты. При производстве смазок необходимо применять стабильные смазочные масла и жиры с небольшим содержанием высоконепредельных соединений. Содержание глицерина в готовой смазке должно быть возможно меньшим.

Кальциевые консистентные смазки, приготовленные на хлопковом масле, содержащем глицериды некоторых высоконепредельных жирных кислот, в течение трех-четырех недель окисляются с поверхности. При этом желтый цвет смазки переходит в красный. Антиокислительные присадки замедляют или предотвращают окисление таких смазок.

Как правило, приемистость к действию антиокислительных присадок консистентных смазок, приготовленных на жирах, ниже, чем смазок, приготовленных на стабильных жирных кислотах. Это объясняется наличием

в первом случае глицерина, образующегося в результате смыления жира.

Ввиду того, что некоторые антиокислительные присадки изменяют свой цвет под действием света, они должны быть испытаны на стабильность цвета до добавления к смазкам.

Антикоррозионные присадки

В связи с тем, что кальциевые консистентные смазки отличаются высокой водоупорностью, предполагалось, что добавление к ним ингибиторов коррозии излишне. Однако при применении кальциевых смазок довольно часто наблюдается ржавление смазанных металлических поверхностей. Это свидетельствует о том, что водоупорность смазок не всегда является достаточной гарантией надежной защиты стальных деталей от коррозии.

Репер и Кармикаэл [62] указывают на необходимость добавки к кальциевым смазкам антикоррозионных присадок. Эти исследователи выдерживали в камере влажности (влажность 100%, температура 50°) шарикоподшипники № 204, на две трети заполненные кальциевой консистентной смазкой. При осмотре подшипников после месячного испытания явные следы коррозии не были обнаружены, однако вращение подшипников было затруднено. После трех- и шестимесячного испытания подшипники можно было провернуть, лишь приложив значительное усилие, хотя различимые на глаз следы коррозии также отсутствовали. Все же эти данные свидетельствуют, что поверхность металлических деталей подшипников при испытании в некоторой степени прокорродировала.

Наиболее эффективные антикоррозионные присадки к консистентным смазкам приведены в разд. 19 гл. 3.

Присадки, повышающие липкость

К кальциевым консистентным смазкам часто добавляют присадки, улучшающие их сцепление с металлическими поверхностями. Обычно для этой цели применяют раствор полиизобутилена в масле, известный под названием «Паратак». Используемый полиизобутилен имеет молекулярный вес 30 000 или выше, однако иногда применяют полимеры и меньшего молекулярного веса.

В качестве присадки применяют также растворы каучука [53]. Каучук растворяют в масле и готовый масляный раствор добавляют к консистентной смазке. Еще легче вводить в смазку каучуковый латекс в процессе ее производства.

Янг и Смайерс [77] для повышения адгезии кальциевых консистентных смазок к металлу и уменьшения их разбрызгивания и утечек из подшипников рекомендуют добавлять к ним от 1 до 3% сополимеров стирола и изобутилена. Сополимер добавляют к маслу, используемому для приготовления мыльной основы смазки. Авторы считают, что сополимер отличается большей механической стабильностью, чем полибутилен.

При механическом воздействии и при нагреве молекулярный вес как каучука, так и полиизобутилена снижается. Кроме того, каучук легко окисляется как при хранении, так и в процессе применения. Из-за недостаточной стабильности эффективности действия этих присадок через несколько недель после изготовления консистентной смазки может существенно уменьшиться.

Присадки, улучшающие вязкостно-температурные свойства

К кальциевым консистентным смазкам присадки для улучшения вязкостно-температурных свойств масел, как правило, не добавляют. Лишь в одной работе [80] имеются указания о введении в кальциевые смазки для улучшения их вязкостно-температурных свойств полиизобутиленов моле-

кулярного веса от 6000 до 15 000. К маслу из нефтей побережья Мексиканского залива, имеющему низкую температуру застывания, добавляли от 5 до 20% такого полимера. В результате улучшения вязкостно-температурной характеристики масла на нем можно приготовить консистентную смазку, работоспособную в широком интервале температур.

5. ПРОИЗВОДСТВО КАЛЬЦИЕВЫХ СМАЗОК

Кальциевые консистентные смазки могут изготовляться на готовых мылах, однако такой способ получения экономически невыгоден. В небольших количествах были получены образцы консистентных смазок на готовых кальциевых мылах предельных жирных кислот. Мыла содержали сложный эфир многоосновного спирта и высшей жирной кислоты. При этом сложный эфир содержал по крайней мере одну незамещенную гидроксильную группу [55]. Сложный эфир, безусловно, служил стабилизатором структуры смазки. Чтобы получить смазку высокого качества, необходимо готовить ее по определенной технологии [67]. Смесь загустителя и масла для диспергирования мыла подогревают до 160°. Затем мыльно-масляную суспензию охлаждают при перемешивании до 25° и вновь нагревают до 45°. При этой температуре смесь оставляют в покое на 2 часа, т. е. на время, которое требуется для образования структуры смазки.

В прошлом в Англии мыльную основу консистентной смазки получали путем омыления жира водным раствором гашеной извести. Когда реакционная масса приобретала необходимую густоту, ее разливали на противни и быстро охлаждали. После охлаждения мыльную основу перетирали и упаковывали. Готовая основа использовалась для варки смазок. Ввиду того, что такой процесс требует дополнительной затраты рабочей силы и топлива, он не получил распространения.

Первая ступень производства кальциевых консистентных смазок заключается в приготовлении мыла. В связи с тем, что процессы производства смазок на жирах и жирных кислотах имеют свои особенности, они рассмотрены далее отдельно.

Производство кальциевых смазок на естественных жирах

Наиболее дешевыми жировыми материалами, использующимися для производства кальциевых консистентных смазок в США, являются технические животные жиры. В этом разделе в основном рассматриваются именно такие жиры. Некоторое внимание уделено также способам производства смазок и на других жировых материалах.

Клемгард [38] описывает процессы получения смазок, предусматривающие проведение омыления жиров известью в отсутствии масла. Он считает, что так легче определить окончание стадии приготовления мыла. Однако обычно кальциевые мыла при производстве консистентных смазок готовят в среде минерального масла, играющего роль разбавителя.

Добавление некоторого количества масла улучшает текучесть мыльной основы, в результате чего облегчается ее перемешивание и улучшаются условия теплопередачи. Кроме того, поскольку образующееся мыло немедленно диспергируется в минеральном масле, оно быстрее смешивается с остатком масла, не образуя в нем плотных комков.

Содержание смазочного масла при приготовлении мыла изменяется от 10 до 50% (обычно берут 20—25%), считая на мыльную основу. Чрезмерное увеличение содержания масла приводит к снижению концентрации жира и извести и может замедлить реакцию омыления.

На некоторых заводах первую порцию масла перед добавлением в варочный котел смешивают с гашеной известью. В большинстве же случаев масло смешивают в варочном котле с жиром, после чего туда же добавляют известь.

Для разбавления мыльной основы в процессе омыления жира в открытом котле, если позволяет состав смазки, целесообразно применять масло с индексом вязкости не выше 60 и вязкостью от 20 до 160 *сст* при 37,8°. Масла меньшей вязкости содержат фракции, которые могут испаряться в процессе варки смазки. При использовании более вязких масел смесь в котле во время омыления жира получается более густой, что ухудшает теплопередачу. Кроме того, образование структуры смазки в высоковязкой среде затрудняется. Применение масел с индексами вязкости выше 60 также ухудшает условия образования структуры смазки.

Клемгард [38] указывает на применение при получении некоторых кальциевых консистентных смазок известкового молока, однако в настоящее время почти повсеместно применяется сухая гашеная известь. Известь иногда добавляют в варочный котел в виде масляной суспензии. В некоторых случаях готовят водную суспензию извести, однако при этом в смазку попадает воды больше, чем требуется для стабилизации структуры смазки. При применении гашеной извести надлежащего качества и при достаточно интенсивном перемешивании в емкость для приготовления мыла можно вводить известь-пушонку. Необходимое количество воды (не менее 5—10%, считая на известь) может быть добавлено к смазке после окончания омыления жира.

Количество гашеной извести, требующееся для полного омыления жира, зависит от числа омыления жира и от чистоты применяемой извести. Чистота извести обычно выражается содержанием CaO. В химически чистом $Ca(OH)_2$ содержится 75,5% CaO. Поскольку получение технической извести очень высокой степени чистоты нерационально, Национальный институт консистентных смазок рекомендовал несколько лет тому назад использовать для производства консистентных смазок гашеную известь с содержанием CaO не ниже 72%. Практически, однако, может быть получена известь с содержанием CaO около 74%.

Гашеная известь, содержащая 72 и 74% CaO, соответствует гидрату окиси кальция 95,36 и 98,01% чистоты. Для омыления 45 *кг* жира с числом омыления 200 теоретически требуется примерно 6,3 и 6 *кг* $Ca(OH)_2$ указанной выше концентрации. На большинстве заводов при производстве кальциевых консистентных смазок на каждые 45 *кг* омыляемого жира расходуют от 6,4 до 6,8 *кг* гашеной извести.

Клемгард [38, стр. 151] указывает, что при изготовлении кальциевой консистентной смазки на хлопковом масле для полного омыления жира требуется 17,2% $Ca(OH)_2$, что на 27% превышает теоретически необходимое количество. Он же приводит другие рецептуры кальциевых смазок, в которых предусматривается 16%-ный избыток гашеной извести в сравнении с теоретически необходимым ее количеством для омыления жирового материала. Клемгард не объясняет, чем вызывается потребность в избытке гашеной извести при получении кальциевых мыл. Одно из возможных объяснений заключается в том, что товарная известь содержит углекислый кальций.

Готовые кальциевые консистентные смазки редко содержат большое количество свободной щелочи. Следует отметить, что при приготовлении мыла в открытом котле в готовой смазке перед фильтрацией изредка попадаются комки непрореагировавшей извести.

При омылении жира под давлением требуемый избыток гашеной извести существенно уменьшается по сравнению с приготовлением мыльной основы в открытом котле. При омылении в автоклавах для достижения 98,5%-ной полноты омыления жира требуется избыток щелочи примерно 1% (считая на вес извести).

По сообщению Мааса [43], избыток или недостаток извести в размере 3% от теоретически необходимого не влияет существенно на качество готовой консистентной смазки. Гашеная известь, используемая для производства консистентных смазок, должна содержать 98,47% $Ca(OH)_2$. Данные о рас-

ходе извести для омыления различных жиров (в %), представленные ниже, относятся к извести такого состава:

говяжье сало	14,5—15
конское сало	14,6
баранье сало	14,4—14,6
стеариновая кислота	14,8
пальмитиновая кислота	16,4
олеиновая кислота	14,9
соевое масло	14,4
хлопковое масло	14,4—16,4
сурепное масло	12,7—13,4
пальмовое масло	14,7—15,4
жир американских сельдей	14,2
сельдяной жир	12,8—14,5

Омыление жиров в открытых котлах. Почти любая кальциевая консистентная смазка может быть приготовлена в открытом варочном котле по описанному ниже способу.

При получении кальциевой консистентной смазки с пенетрацией от 310 до 340 необходимы следующие компоненты: 544 *кг* технического жира, предпочтительно содержащего 7% свободных жирных кислот, 77 *кг* гашеной извести [концентрация $Ca(OH)_2$ 98%]; 57 *л* воды; 5300 *л* минерального масла (рекомендуется использовать масло вязкостью 65 *сст* при 37,8°).

Перед началом варки в котел загружают весь жир, 114 *л* смазочного масла и 19 *л* воды. Смесь тщательно перемешивают при максимальной скорости мешалки. Затем в котел добавляют известь, а в рубашку котла подают пар под давлением 8,8 *кГ/см*^{2}. При вспенивании содержимого котла нагрев паром прекращают, в котел добавляют 5—10 *г* антипенной присадки (например, «Доу-Корнинг»). Если в результате введения присадки вспенивание не прекратится, может потребоваться охлаждение содержимого котла. Можно также использовать и другой способ: выключить пар и залить в котел дополнительно холодное масло. Однако этот способ обычно не может быть рекомендован, потому что разбавление смеси приводит к увеличению времени омыления жира.

При содержании в жире некоторого количества свободных жирных кислот они немедленно вступают во взаимодействие с гидроокисью кальция. Образующееся при этом мыло способствует эмульгированию смеси в котле. Эмульгирование в свою очередь способствует тесному контакту реагирующих компонентов и удержанию влаги. Процесс омыления в таких условиях занимает примерно 2,5 часа.

В начале стадии омыления содержимое котла имеет жидкую консистенцию, но мере развития реакции смесь загустевает. Непосредственно перед окончанием процесса омыления в котле образуется очень вязкая мыльная основа, напоминающая конфетную массу. При охлаждении мыльная основа становится хрупкой и крошится между пальцами подобно хлопьям овсяной муки.

Операторы на заводах, вырабатывающих консистентные смазки, достаточно точно определяют момент завершения процесса омыления жира. Один из способов определения этого момента заключается в растирании кусочков мыльной основы между пальцами. Безусловно, более точно завершение стадии приготовления мыла можно определить в лаборатории по содержанию в мыльной основе свободных жиров, однако это требует затраты времени и может привести к задержке процесса производства.

После окончания омыления жира в котел с максимально возможной скоростью вводят дополнительное количество масла. Температура смеси при этом должна быть не ниже 150°. Подогрев и перемешивание содержимого котла продолжается (если нет других указаний) безостановочно. Количество вводимого масла примерно вдвое превышает количество жира, загруженного в котел в начале варки. После введения в котел всего масла температура смеси должна равняться примерно 110°.

При проведении всего процесса изготовления смазки в одном котле подогрев прекращают перед введением масла, поэтому за счет добавленного холодного масла температура в нем будет снижаться. Однако в большинстве случаев для завершения процесса изготовления смазки мыльный концентрат сливают или перекачивают в другую емкость. И в том и другом случаях после введения необходимого количества масла и понижения температуры до 110° к мыльной основе при сильном перемешивании добавляют 38 *л* воды. Во время добавления воды и непосредственно после этого интенсивность перемешивания должна быть максимальной, так как получение однородной смеси воды и мыла имеет важное значение. До образования в котле густой пластичной массы добавление масла прекращают. Если в это время часть воды испарится, то допускается добавка воды порциями по 7,5—11,5 *л*. Некоторые операторы предпочитают добавлять воду при температуре мыльно-масляной смеси 102—105°.

После того как смесь в котле приобретет необходимую текстуру, в котел с максимально возможной скоростью добавляют остаток масла. Появление зернистости смазки в этот момент указывает на недостаток воды. Если содержимое котла чрезмерно подвижно (несоответственно концентрации мыла) и имеет мутный вид, это указывает на избыточное содержание воды. И в том и в другом случаях необходимо принять меры для улучшения качества смазки, пока концентрация мыла остается достаточно высокой. Для этого прекращают подачу масла и, если требуется, добавляют в котел воду. При высоком содержании влаги может потребоваться повторный подогрев смеси.

Для того чтобы при добавлении масла в котле не образовались комки мыла, он должен быть оборудован мощными мешалками и скребками. Если котел оборудован циркуляционным насосом, циркуляцию мыльно-масляной смеси целесообразно начинать сразу же после начала введения в него масла. Следует иметь в виду, что готовая консистентная смазка с пенетрацией от 355—385 и ниже должна иметь в момент слива температуру около 80—85°. Если котел, в котором завершается варка смазки, не оборудован средствами обогрева, то повышение температуры в нем может достигаться за счет добавления горячего масла.

Введение в смазку красителей, одоризаторов, антиокислительных присадок, присадок, улучшающих текстуру, или других присадок производится перед добавлением последней порции масла, что обеспечивает полное перемешивание их со смазкой.

Перед упаковкой смазок на большинстве заводов определяют их консистенцию. Наиболее надежные результаты получаются при охлаждении образцов смазок перед определением пенетрации до 25°, однако в некоторых лабораториях такие испытания проводят при более высоких температурах. В последнем случае используют специальные таблицы для приведения полученных результатов к температуре 25°.

Готовую смазку фильтруют и направляют на хранение или на упаковку. Для фильтрации кальциевых смазок можно использовать оборудование, описанное в разд. 12 гл. 6. Смазку из котла сливают при медленном перемешивании, что обеспечивает более быстрое ее вытекание через сливную трубу. Если перемешивание производится при температурах ниже 80°, то смазка размягчается. Если же консистентную смазку расфасовывают при температуре, значительно превышающей 90°, то это создает затруднения при заполнении и транспортировке тары. Кроме того, в результате сжатия смазки при охлаждении использование объема тары ухудшается.

При указанных температурах сливают смазки, приготовленные на животных жирах с титром от 40 до 42° и минеральных маслах с индексом вязкости около 30. Возможно, что в других случаях оптимальные температуры слива кальциевых смазок, обеспечивающие их максимальный выход [1],

[1] См. раздел 6 настоящей главы.

могут несколько отличаться от приведенных. Природа и концентрация стабилизаторов структуры также влияют на эту температуру.

В одном случае максимальный выход соответствовал температуре слива консистентной смазки 84—86° (рис. 84). При заполнении тары кальциевыми консистентными смазками важное значение имеют размер тары, порядок размещения ее на стеллажах после заполнения, скорость охлаждения смазки в таре.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что для систем кальциевое мыло — минеральное масло существует критическая температура образования кристаллитов мыла. Для подтверждения этого факта кальциевая консистентная смазка, перемешанная при температуре около 65°, была залита в бидоны и помещена в термостат, нагретый до 85°. После прогрева всей смазки до 85° она была охлаждена в спокойном состоянии до комнатной температуры. В результате такой термической обработки пенетрация смазки уменьшилась.

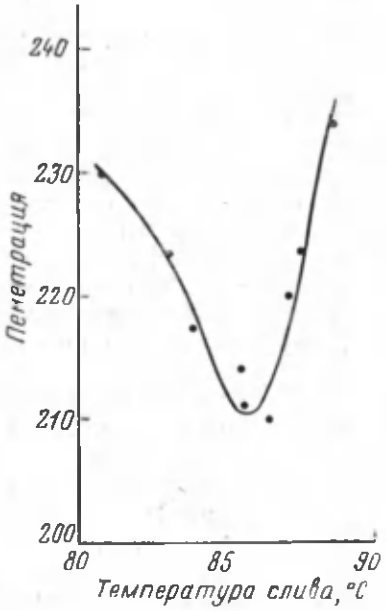


Рис. 84. Зависимость пенетрации кальциевой смазки от температуры слива.

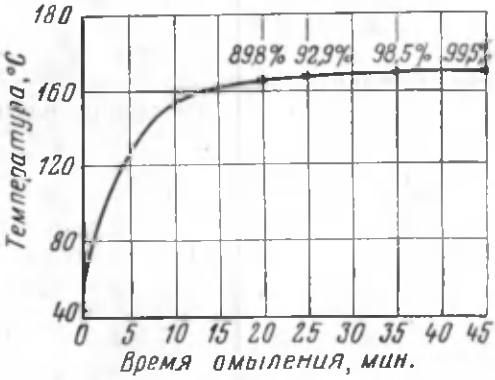


Рис. 85. Кинетика омыления жира на установке Блумсберга и Бирбоуера.

Полнота омыления жиров. При омылении жиров в процессе производства консистентных смазок в котел почти всегда вводят избыток гидроокиси кальция. Тем не менее реакция омыления, по-видимому, никогда полностью не завершается. Мидлтон и Берри [54] утверждают, что при омылении жиров гидроокисью кальция химическое равновесие достигается приблизительно в тот момент, когда расщепление жира будет завершено на 95%. Клемгард [37] исследовал процесс омыления жира известью в автоклаве при различном избытке гидроокиси кальция. Даже при избытке гидроокиси кальция, превышающем 11%, оставалось неомыленным не менее 4% жира. В противовес приведенному сообщению имеются данные, что полнота омыления жира известью в открытых котлах составляет в среднем 97,5%.

Современные процессы производства дают возможность увеличить полноту омыления жира. Например, в варочном котле для быстрого омыления жира, описанном Блумсбергом и Бирбоуером [7], за 1 час жир омыляется на 99,5%. На рис. 85 представлена кривая, характеризующая кинетику реакции омыления в этом случае (цифры на кривой означают процент омыления жира). Завершение стадии приготовления мыла устанавливают, определяя наличие свободного CaO, так как этот анализ менее сложен, чем определение содержания неомыленного жира.

Высокая температура и эффективное перемешивание реагирующих компонентов позволяют завершить стадию омыления жира известью в контакторе «Стратко» за еще более короткий срок.

При омылении жира в открытом котле нельзя ожидать превращения в кальциевое мыло за приемлемый отрезок времени (3 часа) более чем 97,5% жира. Характер кинетики образования мыла в открытом котле показан на рис. 86.

Можно думать, что неполное омыление является недостатком процесса приготовления мыла, однако в действительности свободный жир полезен как стабилизатор структуры смазки. Сказанное подтверждается данными Ланге [39], который установил, что продолжительная обработка жира известью приводит к настолько полному омылению, что в этом случае без добавки свободных жирных кислот стабильная консистентная смазка не образуется.

Следует отметить, что консистентные смазки, приготовленные на кальциевом мыле, содержащем более 4% свободного жира, чрезмерно размягчаются при хранении. Так, пенетрация кальциевой консистентной смазки, содержащей 5% неомыленного жира, через три дня после изготовления повышается с 265—270 до 290—300. Такие структурные изменения могут обусловливаться и другими факторами.

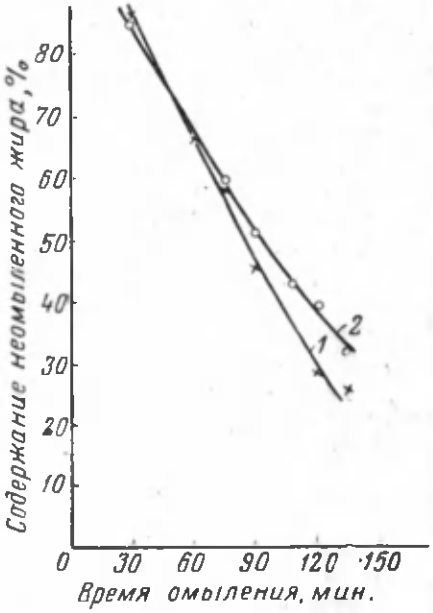


Рис. 86. Кинетика омыления жира гашеной известью в открытом котле.

1 — содержание масла 25,7%; *2* — содержание масла 31,5%.

Омыление жиров в автоклавах. При получении кальциевого мыла почти на всех заводах, вырабатывающих консистентные смазки, омыление жира проводят под давлением, так как при этом увеличиваются скорость и полнота реакции омыления. Технология омыления и состав сырья при этом в основном не отличаются от описанных для случая омыления жира в открытом котле.

При приготовлении мыла в автоклавах присутствие свободных жирных кислот, играющих роль эмульгаторов, не имеет большого значения. Кроме того, при омылении под давлением избыток гашеной извести может быть уменьшен по сравнению с варкой смазок в открытом котле.

На установке непрерывного действия фирмы Esso при периодическом получении мыла используют следующие компоненты: 554 *кг* животного жира; 78 *кг* гашеной извести; 34 *кг* воды; 190 *кг* минерального масла.

Прежде всего в автоклав загружают жир, затем туда же закачивают приготовленную масляную суспензию гашеной извести и воду. Часть масла используют для промывки резервуара, в котором готовится суспензия извести в масле. Через 15 мин. после начала подогрева температура в автоклаве достигает примерно 165° при давлении 5,6 $кГ/см^2$. Весь дальнейший процесс производства смазки проводят в полностью герметизированной аппаратуре.

Если для приготовления мыла применяют автоклавы, оборудованные мешалками, то можно использовать известь-пушонку. Количество вводимой с сырьем воды в этом случае снижается. Для обеспечения введения в смазку необходимого количества влаги в автоклав может быть подан пар. При этом происходит интенсивное повышение давления и температуры.

Автоклавы на установке Esso оборудованы устройствами для отбора проб, однако на большинстве подобных котлов такое оборудование отсутствует. В последнем случае о конце омыления можно судить только по времени пребывания смеси жира и извести при повышенных давлении и температуре. Это говорит о необходимости строгого соблюдения технологиче-

ского режима омыления. При давлении в автоклаве 7 *кГ/см*^{2} омыление следует заканчивать через 30 мин. На установке «Стратко» стадия омыления занимает 20 мин.; сокращение времени реакции обусловлено высокой температурой и интенсивным перемешиванием компонентов.

Макклей [44] указывает, что при омылении жира в автоклавах можно использовать все минеральное масло, необходимое для варки смазки, однако такой способ не получил распространения из-за необходимости увеличения размера автоклава. Кроме того, в этом случае пришлось бы нагревать, а в последующем охлаждать большое количество инертного материала (масла), что, несомненно, привело бы к увеличению времени варки смазки.

После приготовления мыла на большинстве заводов мыльную основу из автоклавов сливают в открытый котел. Клемгард [37] утверждает, что при сливе мыльной основы, в состав которой входит 454 *кг* жира и 113 *кг* масла, в открытую емкость следует предварительно залить около 135 *кг* горячего масла или некондиционной консистентной смазки. Наличие в открытой емкости горячего масла препятствует образованию комков мыла.

Котел, в который сливают мыльную основу из автоклава, должен иметь достаточный объем, чтобы в случае бурного выделения паров не произошел переброс.

В дальнейшем процесс производства кальциевых консистентных смазок с использованием автоклавов не отличается от процесса варки в открытых котлах. Здесь следует указать на необходимость осторожного добавления масла к мыльной основе, с тем чтобы не допустить образования комков мыла.

Чрезмерно интенсивное перемешивание (более 30 *об/мин* мешалки) во время добавления масла может привести к замешиванию в смазку воздуха. Избыток воздуха вызывает не только ухудшение прозрачности консистентной смазки, но также значительное снижение ее плотности. В результате этого в тару равной емкости можно будет упаковать меньшее по весу количество смазки.

Производство кальциевых смазок на жирных кислотах

Реакция образования кальциевого мыла при взаимодействии жирных кислот и гидроокиси кальция экзотермична, поэтому после ее начала подвод тепла может быть прекращен. Вследствие достаточной скорости реакции нейтрализации жирных кислот гидроокисью кальция в обычных условиях использование в этом случае автоклавов не нашло широкого распространения. Клемгард [37], однако, упоминает о приготовлении мыла в автоклаве при нейтрализации жирной кислоты известью.

Жирные кислоты стоят в полтора раза дороже соответствующих жиров, поэтому они, как правило, не применяются для производства кальциевых консистентных смазок. Основным фактором, стимулирующим применение жирных кислот в производстве кальциевых консистентных смазок, является то, что при соответствующем проведении технологического процесса в этом случае получаются такие же прозрачные консистентные смазки, как и алюминиевые. В связи с тем, что кальциевое мыло из жирных кислот образуется довольно быстро, для предупреждения появления комков мыла нейтрализацию кислот следует проводить в масляном растворе. Гарлик [23] утверждает, что кальциевые консистентные смазки удовлетворительного качества могут быть получены при нагревании раствора жирных кислот в 80% масла, используемого для приготовления смазки, до 65° и последующем введении в этот раствор суспензии извести в остатке масла. Олд [2] предлагает диспергировать известь во всем необходимом количестве минерального масла и нагревать эту суспензию до определенной температуры (последняя не указана). Жирные кислоты расплавляют отдельно и медленно добавляют к известковой суспензии при сильном перемешивании. Реакция нейтрализации, как указывает автор, протекает быстро, чему, по-видимому,

способствует постоянное присутствие в течение значительной части времени реакции избытка щелочи.

Ниже описан еще один вариант получения кальциевых консистентных смазок на жирных кислотах. Кислоты растворяют в 75% от всего необходимого количества минерального масла, нагретого до 50—60°. Затем к раствору при перемешивании добавляют суспензию гашеной извести в остатке масла. Нейтрализация кислот и диспергирование образующегося мыла происходят одновременно и очень быстро; количество воды, образующейся во время реакции, достаточно для стабилизации структуры смазки.

Температура холодной варки кальциевых консистентных смазок близка к 40°. Процесс обычно проводят в присутствии некоторого количества жирных кислот, входящих в состав шерстяного жира, которые, по-видимому, ускоряют реакцию. Реакция нейтрализации не завершается до затаривания смазок. Поэтому консистенция смазок в процессе хранения может изменяться.

Как скорость, так и полнота нейтрализации жирных кислот в среде минерального масла зависят от их свойств. Олеиновая кислота реагирует легче, чем жирные кислоты с высоким титром. Жирные кислоты хлопкового масла пригодны для производства консистентных смазок, имеющих красивый внешний вид. Однако такие смазки в связи с присутствием высоконепредельных жирных кислот отличаются плохой стабильностью к окислению.

При применении только что рассмотренного холодного способа производства смазок обеспечивается хорошее диспергирование получающегося мыла. Кроме того, в смазке удерживается вода, образующаяся во время реакции и стабилизирующая структуру смазки. Однако, как показано ниже, для производства кальциевых смазок на жирных кислотах используют и другие процессы, отличные от холодного способа варки, предусматривающего приготовление мыл при низкой температуре.

Стабильная кальциевая консистентная смазка, содержащая от 15 до 20% мыла, может быть получена следующим образом [42]. Очищенное масло из парафинистых нефтей, гашеную известь и стеариновую кислоту двойного прессования смешивают при температуре 50—70°. После этого температуру постепенно повышают до 80—95°. Нагретую до этой температуры смесь перемешивают в течение 6—12 час. Готовая смазка имеет температуру каплепадения около 105—107°. Ее пенетрация при 25° после перемешивания равняется 280—300.

По рассматриваемому ниже методу может быть приготовлена безводная кальциевая смазка [35]. Для этого смесь, состоящую из 45 *кг* жирных кислот, полученных из гидрированного сельдяного жира, 6 *кг* гашеной извести, 9 *кг* воды и 68 *кг* масла SAE20 из парафинистых нефтей, нагревают при перемешивании примерно до 70—80°, пока не будет получена однородная паста. Затем для удаления воды температуру смеси постепенно повышают до 125—140°. После образования прозрачного геля нагревание прекращают и добавляют в котел 1,25 *кг* моностеарата глицерина. При охлаждении к смеси постепенно добавляют 60 *кг* масла. Когда температура снизится до 65—90°, проверяют консистенцию смазки и добавляют к ней 2 *кг* ланолина. Консистентная смазка, полученная указанным способом, имеет пенетрацию от 85 до 115. Если требуется получить более мягкую смазку, необходимо, чтобы она содержала примерно 2% ланолина.

Морвей и Циммер [52] указывают, что пенетрация кальциевых консистентных смазок, полученных на основе олеиновой кислоты, после перемешивания снижается по крайней мере на 30 единиц. Рецептура одной из таких смазок следующая (% вес):

олеиновая кислота	8
гашеная известь	1,04
дистиллят, $\nu_{37,8^\circ} = 245$ *сст*, из нефтей побережья Мексиканского залива	18,2
брайтсток, $\nu_{98,9^\circ} = 43$ *сст*, из тех же нефтей	72,76

При приготовлении смазок на олеиновой кислоте были испытаны различные способы проведения процесса омыления; максимальная температура достигала при этом 80—90°. В каждом случае перед смешением олеиновую кислоту и гашеную известь смешивали порознь с минеральным маслом. В некоторых случаях часть масла использовали для охлаждения реакционной смеси.

При изготовлении смазок Морвей и Циммер в одних случаях добавляли суспензию гидроокиси кальция к предварительно нагретой смеси масла и олеиновой кислоты, в других случаях смешение проводилось на холоду. Последний способ следует предпочесть, так как в этом случае предотвращается осаждение извести. После образования мыла перемешивание смазки продолжают до ее слива из котла. Для того чтобы обеспечить более низкую пенетрацию смазки после перемешивания, она должна заливаться в тару при температуре не выше 80° и по крайней мере на 8° ниже температуры омыления.

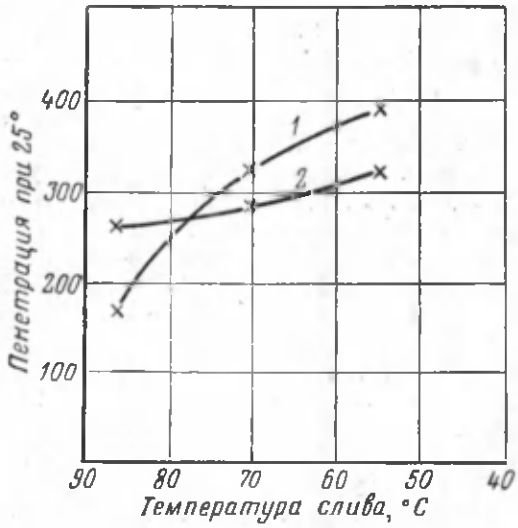


Рис. 87. Зависимость пенетрации кальциевых смазок, приготовленных на жирных кислотах, от температуры слива [52].

1 — пенетрация до перемешивания; *2* — после перемешивания.

На рис. 87 видно, что пенетрация консистентных смазок, слитых при температурах ниже 80°, после перемешивания понижается, в то время как пенетрация смазок, упакованных в тару при более высоких температурах, повышается. При производстве смазок по описанному выше способу можно применять высоковязкие масла. Готовая смазка, легко перекачиваясь по мазепроводам, будет затвердевать после прохождения через механизмы солидолонагнетателя и пресс-масленки. Благодаря этому такие смазки не будут вытекать из узлов трения.

Кальциевая консистентная смазка, стабильная при температурах 100°, может быть приготовлена путем загущения масла с низким индексом вязкости мылами жирных кислот. Рекомендуемый состав смазки (в %) [79]:

жирные кислоты животных жиров	6,76
жирные кислоты хлопкового масла	6,72
жирные кислоты соевого масла	6,72
экстракт фенольной очистки колумбийского смазочного масла	76,6
гашеная известь	3,2

Минеральное масло имеет вязкость 24 *сст* при 98,9° и индекс вязкости 45. Жирные кислоты растворяют в 80% от всего масла и нагревают до 82°. Известь в виде суспензии в остатке масла добавляют в варочный котел. Затем до завершения реакции нейтрализации, которая может продолжаться в течение часа или более, смесь перемешивают при температуре 82°. В случае необходимости смесь может быть обезвожена при 120—150°. Во всех случаях смазку перед расфасовкой охлаждают. Готовая смазка имеет пенетрацию при 25° после перемешивания 150.

Стабильная безводная кальциевая смазка может быть приготовлена на кальциевых мылах кубовых остатков жирных кислот гидрированного рыбьего жира [1]. Кубовые остатки содержат 10,5—15,3% свободных жирных кислот, 74,2—79,3% жиров и 10,4—11,8% неомыляемых соединений. Особо следует отметить, что 50% из содержащихся в кубовых остатках

жирных кислот и жиров приходится на высокомолекулярные жирные кислоты или жиры, имеющие не менее 20—24 углеродных атомов в молекуле. Наряду с мылами кубовых остатков могут использоваться кальциевые мыла, приготовленные на базе обычных жиров и жирных кислот. Омыление кубовых остатков известью проводят при температуре 105—115°. Одно время для смазки водяных помп применяли эмульсионные кальциевые консистентные смазки холодной варки. В состав этих смазок входили следующие компоненты в %:

кальциевое мыло жирных кислот животных жиров	36
масло вязкостью 20 *сст* при 37,8°	40
парафин	7
неомыленный жир	8
вода	9

Жирные кислоты, жир и парафин расплавляют в специальной емкости, куда заливают половину всего необходимого количества масла при температуре около 60°. Гашеную известь, требующуюся для нейтрализации жирных кислот, и воду суспендируют в остатке масла. Суспензию извести, воды и масла при энергичном перемешивании добавляют в котел, после чего содержимое котла немедленно сливают в тару. В основном реакция нейтрализации завершается в таре.

Родес и Ваннамейкер [61] для стабилизации систем нейтральное мыло — масло рекомендуют проводить нейтрализацию жирных кислот при низких температурах. Установлено, что консистентные смазки не могут быть получены путем добавления воды к нейтральному олеату кальция, диспергированному в нефтяном масле. Однако после диспергирования этого мыла в масле в присутствии небольшого количества олеиновой кислоты и охлаждения смазки до 90° свободная жирная кислота может быть нейтрализована. Таким образом, был получен продукт, подобный консистентной смазке. Для нейтрализации кислоты использовали точно отмеренное количество водной суспензии гидрата окиси кальция. Дозировку проводили из такого расчета, чтобы введенная вода и вода, образующаяся в результате реакции нейтрализации, обеспечили стабилизацию структуры смазки.

Жирные кислоты, рассмотренные в предыдущих абзацах, практически не содержат глицеридов. При наличии сколько-нибудь значительных количеств жира мыла образуются значительно медленнее, чем в случае чистых жирных кислот. Олд [2] указывает, что присутствие в жирных кислотах примерно 10% глицеридов является предельным. При большем содержании глицеридов для сокращения времени омыления мыла необходимо получать в автоклавах.

В случае производства кальциевых консистентных смазок на жирных кислотах, содержащих глицериды, готовые смазки не будут обладать высокой прозрачностью, характерной для смазок на чистых жирных кислотах.

Существует мнение, что жирные кислоты представляют собой более однородное сырье, чем жиры. Поэтому на одном из заводов консистентных смазок в некоторых случаях использовали смеси жирных кислот и глицерина, необходимого для улучшения структуры смазок. Такой способ, однако, связан с удорожанием смазок.

Для производства кальциевых консистентных смазок в ряде случаев применяют жирные кислоты, отличные от рассмотренных выше. В Англии применяют жирные кислоты, входящие в состав шерстяного жира. Кальциевые мыла таких кислот не отделяются от минерального масла при нагревании, как это наблюдается для большинства мыл жирных кислот. Благодаря этому кальциевые консистентные смазки, полученные на основе жирных кислот шерстяного жира, не распадаются при нагревании выше 100° и последующем охлаждении. Одно из испытаний смазок этого типа состоит в том, что они нагреваются до 110° и выливаются на часовое стекло. После охлаждения смазка должна сохранять свою структуру и не выделять масло.

Кислоты, образующиеся при окислении парафина или других нефтепродуктов, также пригодны для производства кальциевых консистентных смазок.

Джолли и Мак Ки [33] для получения мыл использовали фракцию продуктов окисления парафина, выкипающую при температуре выше 225° (давление 4 *мм* рт. ст.). Путем загущения этими мылами смазочных масел была приготовлена кальциевая консистентная смазка с температурой каплепадения на 10—15° выше, чем подобных консистентных смазок, получаемых на животных или растительных жирах или жирных кислотах. При нагревании этой смазки до 200° и последующем охлаждении отделения масла или разложения смазки не происходит.

Другие авторы [71] окисляли парафин на 45—50%, после чего окисление прекращалось. При этом содержание низкомолекулярных водорастворимых кислот в оксидате не превышало 7%. На базе продуктов окисления может быть приготовлена маслепочная смазка с температурой каплепадения 72—75°.

Для получения кальциевых консистентных смазок, не изменяющих структуру после расплавления и охлаждения, применяют также сульфонаты кальция [69]. Лиз [40a] указывает на загуститель, состоящий из смеси кальциевых мыл, естественных жиров и мыл щелочно-земельных металлов, растворимых в масле нефтяных сульфоновых кислот. Известны консистентные смазки, содержащие равные количества кальциевого мыла гидрированных жирных кислот животного жира и сульфонатов кальция. Такие безводные смазки при нагревании до 165° и последующем охлаждении сохраняют консистенцию и структуру.

Как указывает Джилфул [24], для производства кальциевых смазок могут применяться также производные жирных кислот. Установлено, что при загущении минерального масла кальциевыми мылами фенилстеариновой кислоты образуется смазка, обладающая свойствами, подобными свойствам консистентных смазок, полученных на базе олеата кальция.

Спроул и сотрудники [69b] использовали для загущения минеральных масел кальциевые мыла кетокислот. Наилучшие результаты были получены при использовании 12-кетостеариновой кислоты. Для получения консистентной смазки с пенетрацией соответствующей смазке, содержащей 13% обычных кальциевых мыл, требуется 22% кальциевого мыла такой кетокислоты. Смазки на кальциевых мылах кетокислот имеют высокую температуру каплепадения (145°) и не выделяют масло при повышенных температурах.

6. ВЫХОДЫ КАЛЬЦИЕВЫХ СМАЗОК

В производстве консистентных смазок термин «выход» означает количество готовой смазки данной консистенции, отнесенное к затраченному при ее изготовлении количеству жира или жирных кислот. Увеличение выхода смазки равнозначно снижению содержания мыла в смазке данной консистенции или уменьшению пенетрации смазки, в состав которой входит одно и то же количество загустителя. Выход в значительной степени определяет стоимость консистентных смазок, потому что в большинстве случаев жиры или жирные кислоты являются наиболее дорогими компонентами, входящими в их состав. Если при одном и том же расходе жиров пенетрация смазки понижается (растет консистенция), это эквивалентно увеличению выхода смазки.

Содержание кальциевого мыла в смазочных материалах одной и той же консистенции, полученных на разных заводах, изменяется в широких пределах. В табл. 57 приведены технические условия на содержание мыла в масленочных консистентных смазках, изготовляемых на масле вязкостью 65 *сст* при 37,8°. Как видно, в большинстве случаев допускаемые пределы изменения содержания мыла составляют 3—4%. В этой же таблице приведено

среднее содержание мыл в смазках, приготовленных в открытых котлах и автоклавах.

Таблица 57

Содержание мыла в кальциевых смазках

Условия	Содержание кальциевого мыла (%) при пенетрации						
	355—385	310—340	265—295	220—250	175—205	130—160	85—115
По техническим спецификациям	8—11	10—14	12—16	14—18	17—21	20—24	28—32
Средние практические данные:							
омыление в открытых котлах	9,2	10,3	12,3	14,6	19,0	25,0	34,0
омыление в автоклавах .	7,2	9,9	11,26	14,1	17,75	23,9	33,7

Содержание мыла в кальциевых консистентных смазках, полученных на установке «Стратко», в среднем ниже, чем при изготовлении в автоклавах других типов. При работе на опытной установке такого типа была достигнута экономия жира примерно 12—14% по сравнению с производством смазок в обычных автоклавах.

На выход кальциевых смазок влияют многие факторы. Поэтому точные выводы о влиянии какого-либо одного фактора даже при изготовлении смазок в одинаковых условиях (на одном и том же сырье и на одной и той же установке) часто не могут быть сделаны. Дело еще более осложняется в случае производства смазок на различных заводах. Несмотря на сложность вопроса, можно сделать некоторые общие выводы о влиянии различных факторов на выход консистентных смазок. Основные факторы перечислены ниже:

1) состав жира или жирных кислот;
2) состав и вязкость минерального масла;
3) содержание неомыленного жира или жирных кислот;
4) наличие и концентрация других стабилизаторов структуры в смазке;
5) технология производства;
6) наличие и концентрация мыл других оснований.

7. ВЛИЯНИЕ НА ВЫХОД КАЛЬЦИЕВЫХ СМАЗОК ЖИРОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Для обеспечения максимального выхода при производстве кальциевых консистентных смазок следует применять жиры, состоящие главным образом из предельных жирных кислот с длиной цепи C_{16} — C_{18}.

Олд и сотрудники [3] утверждают, что при производстве консистентных смазок следует применять только глицериды жирных кислот с длиной цепи от C_{16} до C_{18}. Другие исследователи [66] установили, что для получения смазок, имеющих высокую консистенцию при эксплуатационных температурах, должны применяться жиры, не содержащие непредельных соединений.

Очевидно, что молекулярный вес кислот, определяющий растворимость кальциевого мыла в масле, влияет на величину мыльных волокон, образующихся в системах кальциевое мыло — масло. Большинство низкомолекулярных кальциевых мыл (с длиной цепи меньше C_{16}) не диспергируются в масле при нагревании и поэтому не способны к структурообразованию. С другой стороны, кальциевые мыла кислот с длиной цепи больше C_{18} очень хорошо растворимы в минеральных маслах. Вследствие чрезмерной растворимости в масле их кристаллизация из масляного раствора затруднена по

сравнению с мылами кислот, имеющими длину цепи $C_{16} - C_{18}$. На базе гидрированных кислот рыбьего жира, содержавших более 30% кислот с длиной цепи C_{20} и выше, была приготовлена смазка, содержавшая 20% кальциевого мыла. Эта смазка имела пенетрацию после перемешивания от 265 до 302 [11]. Смазки такой же консистенции, полученные на животных жирах, в которых преобладают кислоты с длиной цепи $C_{16} - C_{18}$, содержат 14—17% кальциевого мыла.

К сожалению, сведения о выходах кальциевых консистентных смазок, приготовленных на смесях олеиновой, пальмитиновой и стеариновой кислот, взятых в различных пропорциях, отсутствуют. В смазках, полученных на базе соевого масла, содержание мыла обычно несколько выше (в среднем на 1,25%), чем в смазках такой же консистенции, приготовленных на животных жирах.

8. ВЛИЯНИЕ НА ВЫХОД КАЛЬЦИЕВЫХ СМАЗОК КАЧЕСТВА МИНЕРАЛЬНЫХ МАСЕЛ

Для производства кальциевых консистентных смазок могут быть использованы самые различные смазочные масла. В то же время не все масла целесообразно использовать для этой цели. Так, для обеспечения структурообразования кальциевых мыл в маслах с высоким индексом вязкости необходима добавка большого количества стабилизаторов структуры. Выход смазки при этом снижается. В результате исследования разнообразных смазочных масел [5] было установлено, что для приготовления кальциевой консистентной смазки на основе масел с индексом вязкости выше 87,5 требуется ввести по крайней мере 0,5% свободных жирных кислот, помимо обычного количества стабилизационной воды. Отмечается, что свободные жиры в этом случае являются более эффективными стабилизаторами, чем жирные кислоты.

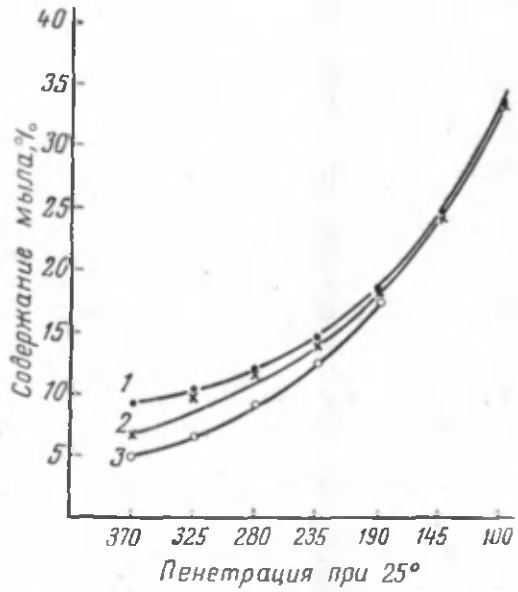


Рис. 88. Зависимость выхода кальциевых смазок от вязкости масла.

1 — масло парафинового основания, $\nu_{37,8°} = 20$ *сст*;
2 — масло нафтенового основания, $\nu_{37,8°} = 65$ *сст*;
3 — масло асфальтового основания, $\nu_{98,9°} = 15$ *сст*.

При изготовлении смазок на различных маслах [5] было установлено, что наибольшая консистенция при данном содержании кальциевого мыла достигается в случае применения масел с индексом вязкости 45—46.

Применение при производстве кальциевых смазок масел вязкостью больше 16 *сст* при 98,9° также может привести к снижению их выхода, так как иногда к таким смазкам требуется добавлять некоторое количество свободных жиров или жирных кислот в качестве агентов, обеспечивающих образование кристаллитов мыла.

На рис. 88 показано влияние вязкости масла на выход кальциевых консистентных смазок. При повышении вязкости масла от 20 до 65 *сст* наблюдается некоторое уменьшение количества мыла, требующегося для получения смазок с заданной пенетрацией. При применении масла вязкостью 300 *сст* при 37,8° количество кальциевого мыла, требующегося для получения смазки данной пенетрации, значительно снижается, особенно в случае более мягких смазок.

9. ВЛИЯНИЕ НА ВЫХОД КАЛЬЦИЕВЫХ СМАЗОК НЕОМЫЛЕННЫХ ЖИРОВ И СВОБОДНЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

Присутствие неомыленного жира или свободных жирных кислот является, по-видимому, наиболее важным фактором, влияющим на выход кальциевых консистентных смазок.

Клемгард [37] в идентичных условиях на одном и том же сырье приготовил ряд кальциевых смазок, отличающихся лишь по количеству извести, затраченной на омыление жира. В работе приводятся данные по содержанию свободного жира в мыльной основе и по пенетрации готовых консистентных смазок. Пенетрация определялась на пенетрометре с конусом, отличным от применяемого в настоящее время, тем не менее полученные результаты определенным образом свидетельствуют о зависимости выходов смазок от содержания в них свободного жира. Результаты исследований Клемгарда приведены в табл. 58.

На рис. 89 изображена зависимость пенетрации ряда образцов товарной консистентной смазки от содержания в них неомыленного жира. Можно видеть, что размягчение смазочного материала почти пропорционально увеличению содержания неомыленного жира. Следует иметь в виду, что при производстве этих смазок мыло приготовляли в открытых котлах, а в этом случае оптимальная полнота омыления жира не превышает 98%.

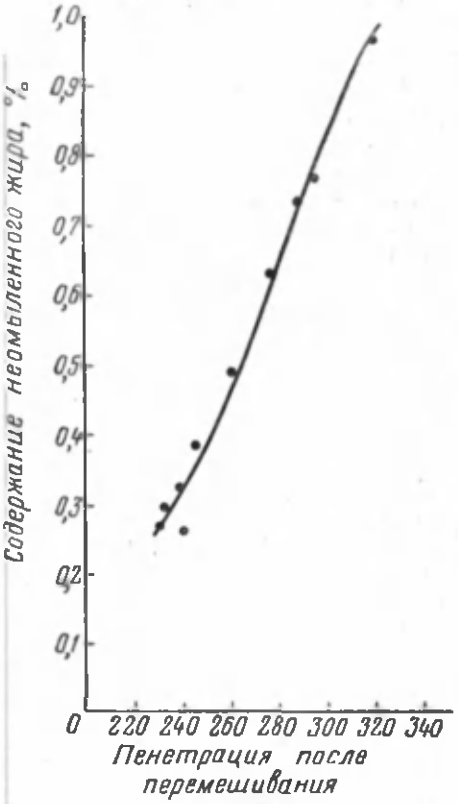


Рис. 89. Зависимость пенетрации смазки, загущенной 13,5% мыла, от содержания неомыленного жира.

Таблица 58

Зависимость пенетрации кальциевых смазок, загущенных 16,68 % мыла, от содержания в них свободных жиров [37]

Количество неомыленных жиров или жирных кислот, %	Содержание свободных жиров или жирных кислот в смазке, %	Пенетрация
12,38	2,05	195
9,34	1,57	243,8
9,30	1,56	210
6,32	1,06	145,5
6,53	1,26	93,5
3,23	0,54	82,5
6,41	1,08	80
2,88	0,48	76,5
4,77	0,80	85
3,01	0,50	92
4,90	0,82	90
3,32	0,56	144
4,03	0,68	192

10. ВЛИЯНИЕ НА ВЫХОД КАЛЬЦИЕВЫХ СМАЗОК СТАБИЛИЗАТОРОВ СТРУКТУРЫ

В связи с тем, что кальциевые консистентные смазки редко представляют собой трехкомпонентные системы, т. е. системы типа мыло — масло — вода, трудно установить зависимость их выходов от содержания стабилизаторов структуры. Так, в смазках, полученных на жирах, стабилизаторами структуры могут быть глицерин, свободный жир и вода. Влияние присутствия свободного жира на выход смазок рассмотрено выше. Можно считать общим правилом, что избыток любого стабилизатора или их смеси будет приводить к размягчению кальциевых консистентных смазок.

Оптимальная концентрация стабилизатора для систем кальциевое мыло — масло зависит, несомненно, как от природы жира, так и от загущаемого масла. Галлей и Пуддингтон [21] считают, что общее количество свободных жирных кислот и воды, необходимых для стабилизации дисперсных систем, подобных кальциевым смазкам, колеблется в пределах от 1,2 до 1,5%, считая на стеарат кальция.

11. ВЛИЯНИЕ НА ВЫХОД КАЛЬЦИЕВЫХ СМАЗОК ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА

Изменение выходов кальциевых консистентных смазок в зависимости от способа их производства может быть следствием воздействия рассмотренных выше факторов. Например, приготовление и диспергирование мыла на установке «Стратко» обеспечивает более высокий выход смазки, чем в случае использования другого варочного оборудования. По-видимому, это объясняется увеличением полноты омыления жира на установке «Стратко» по сравнению с другими способами производства.

На выход кальциевых консистентных смазок большое влияние оказывает метод введения стабилизационной воды. Наилучшие результаты получаются в случае добавления воды при возможно более высоких температурах, конечно, если при этом не происходит полного испарения воды. Кроме того, после введения воды и до снижения температуры мыльной основы в момент добавления в котел холодного масла должен быть предусмотрен короткий период времени, необходимый для образования структуры смазки. Определенное влияние на выход смазки оказывает также температура ее слива из котла, как это показано на рис. 84.

12. ВЛИЯНИЕ НА ВЫХОД КАЛЬЦИЕВЫХ СМАЗОК МЫЛ ДРУГИХ ОСНОВАНИЙ

Мыла других оснований в кальциевых консистентных смазках часто действуют аналогично модификаторам структуры. Так, Маасс [43] указывает, что присутствие значительных количеств магниевого мыла размягчает кальциевые смазки.

Из данных, приведенных в табл. 59, также видно, что пенетрация кальциево-натриевых консистентных смазок, как правило, меньше, чем чисто кальциевых. Однако при получении кальциевых консистентных смазок с пенетрацией 220—250, в случае замены 5% гидроокиси кальция гидроокисью натрия, суммарное содержание мыл снижается примерно на 2% по сравнению со смазками, изготовляемыми только на гидроокиси кальция. Уменьшение расхода мыла в этом случае может объясняться, по-видимому, увеличением полноты омыления жира.

13. КРАСИТЕЛИ И ОДОРИЗАТОРЫ

Красители и одоризаторы добавляют в консистентные смазки после окончания структурообразования, но перед введением в котел последней порции масла. Интересующиеся вопросами окраски консистентных смазок

могут обратиться к работе Аткинсона [1а]. Он установил, что цвет кальциевых консистентных смазок, приготовленных на светлых маслах, зависит от момента введения стабилизационной воды. Аткинсон утверждает, что для получения слабоокрашенных консистентных смазок воду следует добавлять в котел незадолго до окончания смешения мыльной основы с маслом. При получении смазок темного цвета воду замешивают в первый период после смешения масла и мыльной основы. Смазки с промежуточной окраской получают при добавлении воды на промежуточных стадиях смешения масла и мыла.

Кальциевые консистентные смазки, приготовляемые на светлых жирах и маловязких маслах, часто окрашивают желтыми или оранжевыми красителями, легко растворимыми в маслах. Концентрацию красителя меняют в зависимости от необходимой интенсивности окраски смазки. Обычно 1 *кг* красителя окрашивает от 10 до 20 тыс. *кг* консистентных смазок. Для предотвращения образования комков красителя в смазке удобно перед введением в котел растворять его в теплом масле.

Маасс [43] в качестве красителей применял анилиновые краски и окись цинка. Использование окиси цинка позволяет получить прозрачные кальциевые смазки.

Многие смазки для узлов трения шасси автомобилей или для заправки под давлением имеют окраску, близкую к цвету брайтстока D. Практическое применение находят зеленые, красные и желтые флуоресцирующие красители; могут применяться и их смеси. В некоторых случаях для окраски светлых масел используют небольшие количества отдутых паром остаточных масел. Некоторые тяжелые фракции пенсильванских масел являются превосходными красителями смазок для шасси. Такие масла придают смазкам красный или зеленый оттенок.

В прошлом на некоторых заводах в качестве одоризаторов масленочных консистентных смазок применяли нитробензол. На других заводах для этой цели использовали сассафрасовое или цитронелловое масла. Имеются сведения о применении в качестве одоризатора консистентных смазок даже соснового дегтя. В настоящее время одоризаторы добавляют к смазкам в редких случаях. При необходимости могут применяться смеси одоризаторов.

14. ОСНОВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОИЗВОДСТВА КАЛЬЦИЕВЫХ СМАЗОК

Возможно, что рассмотрение основных особенностей производства кальциевых консистентных смазок окажет помощь работникам заводов, вырабатывающих такие смазки. Следует, однако, иметь в виду, что изложенные ниже рекомендации относятся к производству обычных кальциевых смазок, и, следовательно, не могут быть распространены на кальциевые смазки, загущенные комплексными мылами.

1. Необходимо применять жиры с титром от 37 до 42°, содержащие минимальное количество высоконепредельных соединений.

2. *При приготовлении мыла целесообразно вводить в котел* некоторый избыток гашеной извести сверх теоретически потребного для омыления жира. Применяемая известь не должна содержать углекислого кальция.

3. Независимо от способа приготовления мыла при проведении реакции омыления необходимо, чтобы по крайней мере 97,5% жира или жирных кислот было преобразовано в кальциевое мыло.

4. Чтобы обеспечить наибольший выход смазки с хорошей структурой, следует применять масла с индексом вязкости не выше 50.

5. Если при омылении жира или нейтрализации жирных кислот не образуется достаточного количества «стабилизационной» воды, то добавлять воду в котел необходимо при возможно более высокой температуре (выше 98,9°).

6. После добавления «стабилизационной» воды перед охлаждением содержимого котла за счет введения остатка холодного масла необходимо выждать некоторое время, достаточное для образования структуры смазки.

7. При получении плотных консистентных смазок с пенетрацией 265—295 и менее затаривать смазку следует при температурах от 80 до 85°.

8. Для удаления механических примесей готовую консистентную смазку необходимо пропускать через сетчатый фильтр (сетка менее 40 меш).

15. КАЛЬЦИЕВЫЕ СМАЗКИ НА СМЕШАННЫХ МЫЛАХ

Основные сведения, касающиеся консистентных смазок смешанного основания, рассмотрены в гл. 15. Здесь остановимся лишь на кальциевых смазках, содержащих незначительные количества других мыл. Практически содержание второго мыла может быть таким незначительным, что оно не всегда поддается аналитическому определению.

16. КАЛЬЦИЕВО-НАТРИЕВЫЕ СМАЗКИ

Введение незначительных добавок натриевого мыла в кальциевые консистентные смазки является обычным явлением. Клемгард [38, стр. 87] называет гидроокись натрия, добавляемую иногда к гашеной извести для ускорения омыления жиров, катализатором омыления. Вследствие того, что гидроокись натрия — более сильное основание, чем гидроокись кальция, она может в первую очередь вступать в реакцию с жирами, образуя водорастворимые мыла. Образующееся натриевое мыло вступает в обменную реакцию с гидроокисью кальция. При этом образуется не растворимое в воде кальциевое мыло и свободная гидроокись натрия, способная вновь образовывать натриевое мыло. Следует указать, что натриевые мыла могут также просто способствовать эмульгированию реакционной смеси, в результате чего будет обеспечен более тесный контакт между реагирующими компонентами.

Каким бы ни был механизм действия в этом случае, очевидно, что присутствие гидроокиси натрия способствует омылению жира гидроокисью кальция. На рис. 90 показано изменение скорости омыления жира в открытом котле при добавлении к гидроокиси кальция 5% гидроокиси натрия. Как видно, в присутствии едкого натра реакция протекает с большей скоростью.

Гидроокись натрия добавляют к гидроокиси кальция не только при приготовлении мыла в открытых котлах. Клемгард [38, стр. 161] описывает процесс омыления жира смесью гидроокиси кальция (75%) и гидроокиси натрия (25%) в автоклаве. При необходимости введения в кальциевые консистентные смазки в процессе их варки каустической соды следует иметь в виду, что она взаимодействует с жировыми материалами легче, чем гидроокись кальция. Практически при дополнительном загущении кальциевых смазок натриевыми мылами в горячую смазку при температуре выше 90° добавляют жирные кислоты, а затем необходимое количество каустической соды.

Относительное содержание гидратов окиси кальция и натрия может колебаться в широких пределах. Однако если содержание гидроокиси натрия составляет около одной трети от общего количества щелочей, то вместо гладких кальциевых смазок образуются волокнистые консистентные смазки. Почти во всех случаях, когда для загущения смазочных масел применяют кальциево-натриевые мыла, при изготовлении мыльной основы смазок оба эти основания добавляют к жиру или к смеси кислот одновременно.

В одном случае кальциевые консистентные смазки определенного состава с пенетрацией от 175 до 205 содержали примерно 20% мыла. После замены 30% гашеной извести каустической содой, для того чтобы получить смазку

той же консистенции, концентрацию мыла пришлось снизить до 16,5%. Следует указать, что структура консистентной смазки при этом изменилась, а ее механическая стабильность понизилась.

Кальциево-натриевые смазки, содержащие более 25% натриевых мыл, отличаются меньшей водоупорностью, чем смазки, полученные на чисто кальциевых мылах. Если концентрация натриевого мыла в смазке составляет 5% и менее от общего содержания мыла, то ее водоупорность лишь незначительно отличается от водоупорности обычных кальциевых смазок.

Для изучения возможности повышения температуры каплепадения кальциевых консистентных смазок, содержащих некоторое количество натриевых мыл, были проведены следующие эксперименты. Путем омыления жирных кислот с титром 65 гидроокисью натрия было получено нейтральное натриевое мыло. Некоторое количество этого мыла вводили в масляную суспензию кальциевого мыла. В связи с тем, что при введении сухого натриевого мыла требовался нагрев суспензии до очень высокой температуры, сухое натриевое мыло предварительно растворяли в воде. Концентрация кальциевого мыла в масле ($\nu_{37,8^\circ} = 20$ *сст*) равнялась 23,5%. После введения натриевого мыла суспензию разбавляли этим же маслом с таким расчетом, чтобы общее содержание мыла в ней составило 15%. Температура слива смазки из котла равнялась 80—85°. Характеристика полученных консистентных смазок приведена в табл. 59. Приготовленная серия смазок отличалась лишь по содержанию натриевого мыла. Как видно, при возрастании относительного содержания натриевого мыла образуются более мягкие консистентные смазки и наблюдается некоторое увеличение их температуры каплепадения.

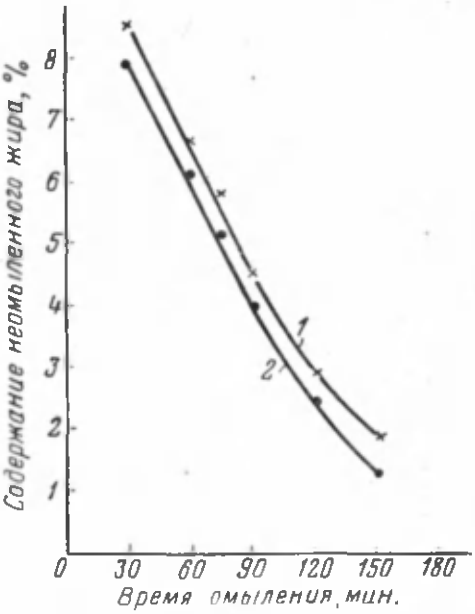


Рис. 90. Кинетика омыления жира, разбавленного 25% масла, гидратом окиси кальция и смесью гидроокиси кальция и натрия.

1 — 100% $Ca(OH)_2$; *2* — 95% $Ca(OH)_2$ и 5% NaOH.

Таблица 59

Некоторые характеристики кальциево-натриевых смазок

Содержание мыла, %		Пенетрация		Температура каплепадения, °С
кальциевое	натриевое	до перемешивания	после перемешивания	
15	0	160—165	230—235	97,8
14,625	0,375	165—170	240	97,8
14,25	0,75	170	245—250	98,3
13,5	1,5	175—180	260—265	100
13,5	1,5	190—195	285—290	101,1

Примечание. Для приготовления последнего образца смазки использовали специальный мыльный концентрат.

Брунструм и Лиэ [11], использовавшие при производстве кальциевых консистентных смазок в качестве присадок поверхностно-активные агенты, также применяли натриевое мыло, чаще всего стеарат натрия. В случае

гидратации мыла при низких температурах (65—95°) оптимальное соотношение кальциевого и натриевого мыл изменяется в пределах от 10 : 1 до 6 : 1. При гидратации мыл в условиях высоких температур (105—115°) для получения стабильных консистентных смазок требуется присутствие от 4 до 10 % натриевого мыла, считая на содержание кальциевого мыла. Общее содержание мыл в гидратируемой мыльной основе обычно изменяется в пределах от 30 до 45%.

Кауфман [34] указывает, что добавка небольших количеств натриевого мыла к кальциевым консистентным смазкам стабилизирует их и предотвращает отделение масла от готовой смазки.

17. МЫЛА НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ КАЛЬЦИЕВЫХ СМАЗОК

В связи с тем, что почти все товарные сорта извести содержат некоторое количество соединений магния, в процессе омыления гашеной извести могут образоваться магниевые мыла. Отдельные технические условия на гашеную известь, предназначенную для приготовления консистентных смазок, регламентируют максимально допустимое содержание окиси магния, не превышающее 1%. Маасс [43] утверждает, что при применении гашеной извести, содержащей значительное количество соединений магния, образуются мягкие консистентные смазки.

К кальциевым консистентным смазкам добавляют алюминиевые мыла, которые, по-видимому, действуют в качестве присадок, способствующих кристаллизации кальциевого мыла, возможно, благодаря наличию в алюминиевых мылах свободных жирных кислот. Подробные сведения о таких добавках изложены в гл. 15.

В качестве стабилизаторов в кальциевые консистентные смазки вводят также мыла кадмия, кобальта и магния [50а]. Эти, а также алюминиевые мыла добавляют к смазкам в виде готовых продуктов.

Иногда для улучшения противозадирных свойств к кальциевым консистентным смазкам добавляют свинцовые мыла. В табл. 60 перечислены смазки для опор валков прокатных станов, содержащие свинцовые мыла. Эти смазки приготовлены на масле вязкостью 260 *сст* при 98,9°. Технология производства кальциевых консистентных смазок до введения свинцового мыла не отличается от обычной. Однако их пенетрация должна быть на 25 пунктов ниже по сравнению с пенетрацией готовой смазки. В момент добавления свинцового мыла температура смазки не должна превышать 65°, так как введение свинцового мыла, особенно при высокой температуре, приводит к размягчению консистентной смазки, что ухудшает ее качество.

Таблица 60

Некоторые характеристики смазок для опор валков прокатных станов

Показатели	Смазка		
	A	B	C
Содержание кальциевого мыла, %	13	11,5	10
Содержание нафтената свинца, %	10	10	10
Пенетрация после перемешивания	265—295	310—34	355—385
Температура каплепадения в °С, не ниже	82	80	77

18. КАЛЬЦИЕВЫЕ СМАЗКИ НА КОМПЛЕКСНЫХ МЫЛАХ

Термин «комплексные» мыла охватывает весьма широкую гамму соединений. Отдельные соли высших жирных кислот, относимые обычно к нормальным мылам, в некоторых случаях могут рассматриваться как комплексные соединения.

Присутствие в смазках наряду с основным мыльным загустителем солей некоторых металлов может приводить к резкому изменению их свойств. По-видимому, наиболее удачным примером эффективности действия таких солей на структуру и свойства смазок является применение ацетата кальция. Фаррингтон и сотрудники [17] рассматривают ацетат кальция как модификатор структуры, образуемой другими кальциевыми мылами. Аналогичные результаты могут быть получены при введении в смазки кальциевых солей угольной, соляной, бензойной и, вероятно, многих других кислот.

При 15—20%-ной концентрации ацетата кальция, считая на содержание мыльного загустителя, образуются слабоволокнистые смазки. Температура каплепадения этих смазок значительно выше температуры каплепадения консистентных смазок, полученных на нормальных кальциевых мылах, и часто превышает 205°.

Следует отметить, что присутствующий в смазках несвязанный растворимый в воде ацетат кальция практически не влияет на стабилизацию их структуры. Вероятно, механизм стабилизации мыльной структуры кальциевых смазок состоит в образовании двойных кальциевых солей, в которых к одному и тому же атому Са присоединяются радикалы уксусной кислоты и высшей жирной кислоты, входящей в состав основного мыльного загустителя.

В гл. 16 более подробно рассмотрены кальциевые консистентные смазки с высокой температурой каплепадения, предложенные Кармикаэлом [13а], Кингом [36а], Спроулом [69с], их сотрудниками и другими исследователями.

19. КАЛЬЦИЕВЫЕ СМАЗКИ НА СИНТЕТИЧЕСКИХ МАСЛАХ

При производстве кальциевых консистентных смазок синтетические смазочные жидкости, как правило, не используются. Это, по-видимому, объясняется тем, что обычные кальциевые смазки имеют относительно низкую температуру каплепадения и неудовлетворительную термическую стабильность по сравнению со смазками, приготовленными на других мылах. В случае разработки рецептур высокотемпературных кальциевых консистентных смазок создавшееся положение может измениться.

В настоящее время для производства кальциевых консистентных смазок применяются разные нефтепродукты, отличные от обычных нефтяных масел. Так, например, для улучшения коллоидной стабильности кальциевых консистентных смазок было рекомендовано [78] вводить в их состав по крайней мере 15% петролатума.

С целью получения кальциевых консистентных смазок, пригодных для работы в тяжелых условиях, в их состав вводят 10% кальциевого мыла и от 2 до 25% окисленного битума [46]. Температура плавления битума по методу кольца и шара равняется 63—68°, а его пенетрация при 25° составляет 30—40 пунктов.

Специальная консистентная смазка, пригодная для применения в узлах трения с высокими удельными давлениями, включает 80—85% осернённого смазочного масла и 10—12% кальциевого мыла [36]. Осернение масла достигается путем подогрева его с порошком серы.

Уплотнительные кальциевые смазки для соединений бензо- и керосинопроводов готовят на основе касторового масла, частично омыляемого гидратом окиси кальция [4].

20. СВОЙСТВА КАЛЬЦИЕВЫХ СМАЗОК

Ниже рассмотрены основные свойства кальциевых консистентных смазок и некоторые особенности их применения. Обычные технические условия на консистентные смазки редко позволяют судить о том, в каких условиях они могут применяться и какие недостатки присущи этим смазкам. В следующих параграфах мы надеемся дать подробные сведения о свойствах кальциевых смазок, облегчающие их подбор для конкретных условий применения.

Внешний вид

Кальциевые консистентные смазки представляют собой, как правило, пластичные продукты, напоминающие по внешнему виду сливочное масло или мази. При осмотре невооруженным глазом они кажутся совершенно гладкими. Кальциевые смазки, полученные на жирах или жирных кислотах с высоким титром, могут иметь слабозернистую текстуру. При применении низкоплавких жиров получают особо гладкие, блестящие смазки. Липкость характерна только для мягких кальциевых консистентных смазок или смазок со специальными присадками. Из мягких смазок наибольшей липкостью отличаются смазки на высоковязких маслах.

Большинство кальциевых консистентных смазок, полученных на глицеридах жирных кислот, непрозрачны. Смазки, приготовленные на жирных кислотах, часто просвечивают в проходящем свете. Такое деление кальциевых смазок не является строгим. Некоторые кальциевые консистентные смазки, близкие по составу, существенно отличаются по прозрачности. Достоверно неизвестно, что определяет прозрачность консистентных смазок: соотношение показателей преломления мыла и масла или количество и степень диспергирования воды. Возможно, что смазки с более короткими мыльными волокнами имеют большую прозрачность. Добавление нефтяных сульфонатов увеличивает прозрачность кальциевых консистентных смазок, полученных на естественных жирах.

Цвет кальциевых смазок зависит от цвета масла, входящего в их состав, и концентрации мыла. Масленочные смазки с пенетрацией от 175 до 205 и от 130 до 160, приготовленные на бесцветных маслах, имеют кремовый или светло-коричневый цвет, что зависит от цвета применяемого жира. В случае менее густых масленочных консистентных смазок с пониженным содержанием мыла цвет масла сильнее влияет на цвет смазки. В полутекучих смазках лишь некоторое помутнение маскирует цвет масла. Применение темных масел смазывает различия в цвете разных мыльных загустителей. Введение красителей является наиболее эффективным средством для окраски консистентных смазок, приготовляемых на светлых маслах.

Запах

Запах кальциевых консистентных смазок в основном обусловливается запахом масла. Часто запах смазок может быть связан с применением низкосортных животных жиров, а также некоторых растительных масел. Так, жирные кислоты хлопкового масла имеют специфический запах, который во многих случаях воспринимается кальциевой консистентной смазкой. Некоторые кальциевые консистентные смазки, изготовляемые в котлах с огневым обогревом, имеют приятный запах. Концентрация любых присадок в кальциевых смазках, за исключением некоторых противозадирных присадок, настолько невелика, что их присутствие практически не влияет на запах смазок.

Консистенция

В зависимости от содержания мыла кальциевые смазки могут меняться от полужидких систем до твердых брикетных смазок. Необходимая консистенция кальциевых смазок определяется их назначением и методом

подвода смазки к узлам трения. Обычно кальциевые смазки имеют числа пенетрации, лежащие в пределах 265—295, за исключением большинства смазок для шасси, имеющих пенетрацию 310—385. Кальциевые смазки с иной консистенцией рассмотрены в разд. 27 этой главы.

Предел прочности и эффективная вязкость

Для того чтобы пластичные смазки начали течь, необходимо преодолеть определенное сопротивление, называемое обычно пределом прочности. Предел прочности имеет важное значение при перекачивании или продавливании консистентной смазки по трубопроводам. Величина предела прочности консистентных смазок всех типов зависит от свойств смазочного масла, входящего в их состав, и концентрации мыла. Сказанное справедливо и для кальциевых смазок. Гладкие смазки, как правило, имеют более низкие пределы прочности, чем волокнистые. Вследствие этого смазки, приготовленные на нормальных кальциевых мылах, обладают меньшим пределом прочности, чем смазки, содержащие в качестве присадок натриевое мыло, кристаллизующееся в виде длинных волокон.

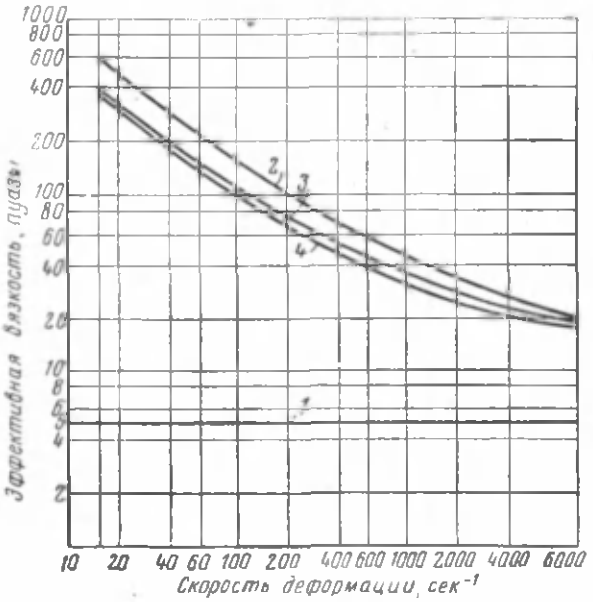


Рис. 91. Вязкостно-скоростные характеристики консистентных смазок при 25°.

1 — минеральное масло, входящее в состав смазки; *2* — натриевая смазка; *3* — алюминиевая смазка; *4* — кальциевая смазка.

После перехода предела прочности скорость течения консистентной смазки зависит от ее эффективной вязкости. Вязкость консистентных смазок по мере увеличения скорости сдвига снижается. При достаточно высоких скоростях сдвига вязкость смазки должна приближаться к вязкости масла, на котором она приготовлена. Из данных, приведенных на рис. 91, видно, что кальциевая консистентная смазка имеет более низкую эффективную вязкость, чем натриевая или алюминиевая смазки, приготовленные на том же масле. Поэтому кальциевые смазки перекачиваются по мазепроводам легче, чем смазки, близкие к ним по составу и консистенции, но приготовленные на других мылах.

Смазка	Содержание мыла, %	Вязкость масла при 98,9°, *сст*	Пенетрация после перемешивания
Натриевая	11	12,8	355
Алюминиевая	7	12,8	320
Кальциевая	11	12,8	325

Прилипаемость к стенкам тары

Трудность извлечения консистентной смазки из тары определяется ее способностью прилипать к стенкам тары. Очевидно, что как бы легко смазка ни продавливалась по мазепроводу, при нарушении ее поступления из тары в насос подача смазки к узлам трения прекратится. Способность консистентной смазки отслаиваться от стенок, по-видимому, зависит

от ее предела прочности и текстуры. При перекачивании высококонцентрированных плотных смазок, приготовленных на вязких маслах, новые порции смазки могут не подтекать к всасывающей трубе насоса, и он будет работать с перебоями. В случае волокнистых смазок наблюдается повышенная когезия; силы сцепления, действующие между волокнами, будут способствовать ее непрерывной подаче в насос. Гладкие смазки в этом отношении существенно уступают смазкам с волокнистой текстурой.

Кальциевые консистентные смазки сильно прилипают к стенкам. Более мягкие смазки с пенетрацией от 310 до 385 обладают повышенной подвижностью, что связано с их низкими пределами прочности. С точки зрения технологии производства реальные возможности существенного улучшения этой характеристики кальциевых смазок отсутствуют. Если при перекачке не применяется механическая подача смазок в насос, то при опорожнении тары на $^3/_4$ или даже только на $^2/_3$ поступление смазки к всасывающему патрубку насоса прекратится.

Примеры, приведенные в этом и предыдущем разделах, иллюстрируют некоторые проблемы, связанные с прокачиваемостью консистентных смазок. Обычно при перекачке таких смазок в условиях не слишком низких температур особых затруднений не возникает. Хотя кальциевые консистентные смазки ведут себя в этом отношении вполне удовлетворительно, тем не менее можно указать некоторые способы улучшения их прокачиваемости.

Повышение вязкости минерального масла, используемого для приготовления смазки, затрудняет ее перекачку по трубопроводам в холодное время года. Для улучшения прокачиваемости можно рекомендовать уменьшить консистенцию смазки, снизить вязкость масла, входящего в состав смазки, использовать масло с более низкой температурой застывания. На прокачиваемость смазок некоторое влияние оказывает также индекс вязкости масла. Масла с индексом вязкости ниже 30 мало пригодны для изготовления смазок с хорошей прокачиваемостью при низких температурах.

Во многих случаях желательно иметь как летние, так и зимние сорта кальциевых консистентных смазок. Если летняя смазка изготовляется на масле вязкостью $\nu_{98,9^\circ} = 20—25$ *сст*, то зимний сорт может содержать масло вязкостью $\nu_{98,9^\circ} = 10—15$ *сст*. Летние сорта смазок для шасси имеют пенетрацию $310 \div 340$; пенетрация зимнего сорта должна лежать в пределах $360 \div 390$.

Тиксотропные свойства

После механической обработки (деформирования) и последующего отдыха практически все кальциевые консистентные смазки, приготовленные как на естественных жирах, так и на жирных кислотах, несколько затвердевают. По данным одного исследователя [6], кальциевые смазки менее тиксотропны, чем все другие смазки, за исключением натриевых. Данные по изменению пенетрации кальциевых смазок после перемешивания их в мешалке от пенетрометра и при отдыхе представлены в табл. 61.

Таблица 61

Тиксотропные характеристики кальциевых смазок

Жировая основа смазки	Содержание мыла, %	Пенетрация		
		непосредственно после 60-кратного перемешивания	через 15 дней после перемешивания	снижение пенетрации, %
Глицериды жирных кислот	20	188	160	14,9
То же	14	238	200	15,9
»	10	309	260	15,8
Жирные кислоты . . .	6	343	317	7,6

Тиксотропное восстановление смазок приводит к тому, что после отдыха предел прочности кальциевых смазок увеличивается, а их способность отслаиваться от стенок тары уменьшается. В условиях эксплуатации после выдавливания смазки из зоны механического воздействия ее структура будет восстанавливаться, и смазка будет герметизировать узлы трения, а не сбрасываться с движущихся деталей.

Высказанные выше положения относятся в первую очередь к кальциевым смазкам, отличным от смазок холодной варки, полученным на смоляных маслах. Эти смазки, известные под названием осевых или колесных смазок, отличаются чрезвычайно высокой тиксотропностью.

Температурные пределы применения

Обычно температурные пределы применения кальциевых консистентных смазок ограничиваются —20 ÷ +80°. Лишь некоторые кальциевые смазки могут применяться при более низких или более высоких температурах.

Наиболее низкая температура, при которой кальциевые консистентные смазки еще могут выполнять свои функции как смазочные материалы, а также перекачиваться по мазепроводам, почти полностью определяется свойствами смазочного масла, входящего в их состав. Максвелл [45] опубликовал результаты испытаний кальциевых консистентных смазок, приготовленных на низкозастывающих маслах. Работоспособность смазки характеризовалась временем, требующимся для одного оборота подшипника под действием приложенного к нему крутящего момента, равного 2000 *Гсм*, при —55°. Для оценки использовался прибор Военно-морского флота для испытаний смазок при низких температурах (см. разд. 11 гл. 21).

Время одного оборота подшипника, заполненного смазкой, приготовленной на нафтеновом масле вязкостью $\nu_{37,8^\circ} = 20$ *сст*, имеющем индекс вязкости 25 и температуру застывания —51°, равняется 653 сек. При испытании смазки, изготовленной на нафтеновом масле вязкостью $\nu_{37,8^\circ} = 9{,}6$ *сст* и с температурой застывания —54°, время оборота подшипника сократилось до 22 сек. Один оборот подшипника при испытании смазки, изготовленной на газойле вязкостью $\nu_{37,8^\circ} = 1{,}9$ *сст*, происходил в течение 1 сек.

Пенетрация всех испытанных смазок после перемешивания лежала в пределах 310—340. Очевидно, что плотные консистентные смазки применять при низких температурах нецелесообразно.

По данным Максвелла [45], низкотемпературные свойства кальциевых, литиевых и натриевых консистентных смазок практически одинаковы. С этой точки зрения кальциевые смазки значительно превосходят алюминиевые и бариевые смазки, изготовленные на одном и том же масле.

Специальные низкотемпературные кальциевые консистентные смазки могут быть приготовлены на некоторых низкозастывающих синтетических смазочных жидкостях, однако сведения о производстве таких смазок отсутствуют. Одна из низкотемпературных кальциевых консистентных смазок изготовляется на масле с температурой застывания —45° и содержит в качестве добавки от 1,5 до 5% смеси водных растворов глицерина и гликоля.

Максимальная температура применения кальциевых консистентных смазок зависит от критической температуры, при которой начинаются структурные изменения в смазке. При нагревании обычные кальциевые смазки размягчаются. Уменьшение консистенции связано не только с уменьшением вязкости дисперсионной среды смазки — масляного компонента, но также и с ослаблением связей в структурном каркасе.

В некоторых лабораториях заранее определяют зависимость пенетрации от температуры для кальциевых смазок различных типов и используют ее для пересчета консистенции смазки, определенной в процессе ее произ-

водства при высокой температуре, на нормальные условия. Такая методика, конечно, уменьшает время определения пенетрации. Однако для получения более надежных результатов образцы смазок необходимо испытывать при стандартной температуре 25°.

Температурные пределы применения обычных кальциевых консистентных смазок в значительной мере ограничиваются температурой испарения воды, присутствующей в смазке в качестве стабилизатора структуры. Максимальная температура, при которой еще можно применять смазку, зависит от ряда факторов, например, времени, в течение которого смазка подвергается воздействию высокой температуры, количества смазки, содержащейся в узле трения, и циркуляции воздуха вокруг смазываемой поверхности. Часть влаги может улетучиться из смазки и при относительно низких температурах (65°), в то же время при непродолжительном нагревании до 95°, не вся влага будет удалена из смазки. Обычно считают, что средняя температура, при которой большинство кальциевых консистентных смазок сохраняет свою стабильность, равняется 80°.

В случае применения неводных стабилизаторов свойства кальциевых консистентных смазок при повышенных температурах значительно изменяются. В качестве модификаторов структуры могут использоваться присадки и некоторые мыла. Отдельные консистентные смазки, содержащие такие добавки, представляют собой обратимые системы: после расплавления и последующего охлаждения их структура полностью восстанавливается.

Температурные пределы работоспособности кальциевых смазок с неводными стабилизаторами структуры определяются также их составом. Некоторые смазки, полученные в Англии, а затем в США, могут применяться вплоть до температур их плавления (110°). После охлаждения расплавленной смазки не наблюдается никакого отделения масла или изменения внешнего вида . Термическая стабильность таких смазок объясняется, по-видимому, особыми свойствами кальциевых мыл, полученных на базе шерстяного жира, или присутствием высших спиртов, содержащихся в нем. Смазки, загущенные кальциевыми мылами сульфоновых кислот, имеют температуру каплепадения 135—150°. Некоторое распространение получили консистентные смазки на комплексных кальциевых мылах. Температура каплепадения этих смазок превышает 205°, вследствие чего они могут применяться при значительно более высоких температурах, чем обычно.

Спроул и сотрудники [69а] приготовили консистентные смазки, загущенные кальциевым мылом 12-оксистеариновой кислоты с температурой каплепадения около 145°. Поскольку в состав этих смазок не входит вода, их, по-видимому, можно применять при температурах до 120°.

Температурные ограничения, связанные со свойствами жидких компонентов консистентных смазок, до сих пор нами не рассматривались. Температура испарения масла может быть охарактеризована его температурой вспышки. Испаряемость масел с температурой вспышки ниже 145° будет достаточно высока уже при 100°.

Температура каплепадения

Обычные кальциевые консистентные смазки, как правило, имеют температуру каплепадения не выше 100°, причем она не всегда характеризует максимальную температуру их применения. Рекомендации по температурным пределам применения кальциевых смазок, изложенные в предыдущем разделе, подтверждают это положение.

Температура каплепадения кальциевых смазок падает при уменьшении содержания в них мыла. Большой избыток гидрата окиси кальция приводит к повышению температуры каплепадения кальциевых смазок. Кальциевые смазки, приготовленные на жирных кислотах, имеют обычно более высокие температуры каплепадения, чем смазки, при производстве которых были использованы естественные жиры.

Температура каплепадения кальциевых консистентных смазок, приготовленных на растительных жирах, содержащих непредельные кислоты, как правило, ниже чем смазок, полученных на высокопредельных жировых материалах. Свободные жирные кислоты и стабилизаторы структуры снижают температуру каплепадения кальциевых смазок. Добавка алюминиевых или свинцовых мыл приводит к таким же результатам.

Коллоидная стабильность

Синерезис в кальциевых консистентных смазках может быть связан с недостаточным совершенством их структурного каркаса. Нагревание смазок или воздействие повышенных давлений также приводит к отделению масла.

Значительное отделение масла от смазки в таре, безусловно, нежелательно. Однако небольшой синерезис может способствовать лучшему смазыванию узлов трения, заполняемых консистентными смазками.

Наиболее склонны к отделению масла кальциевые консистентные смазки с низким содержанием мыла. Для изучения коллоидной стабильности серии кальциевых смазок, приготовленных на одном и том же масле, но содержащих различное количество мыла, Ренер [63] отпрессовывал из них масло под давлением 0,6 $кГ/см^2$. Оценочным параметром служило время, затрачиваемое на отпрессовывание из смазки определенного количества масла. Для отпрессовывания 25% масла из смазки, содержащей 10,6% кальциевого мыла и имеющей пенетрацию после перемешивания 357, потребовалось 100 час. При испытании консистентных смазок, загущенных 20,2% мыла, для отпрессовывания того же количества масла потребовалось более 400 час.

Испытанные Ренером смазки имели вполне удовлетворительную структуру. При недостаточной концентрации стабилизаторов структуры, например, в случае испарения воды из обычных кальциевых смазок, масло почти полностью отделяется от мыльного загустителя.

Добавление к кальциевым консистентным смазкам в качестве присадки не менее 15% петролатума [78] предотвращает отделение из них масла. Добавка примерно 0,5% нейтральных нафтенатов щелочно-земельных металлов также улучшает коллоидную стабильность кальциевых консистентных смазок [50].

Определенное влияние на отделение масла от систем кальциевое мыло—масло оказывают свойства входящего в их состав минерального масла. Лутц [42] приготовил смазку, содержащую 19% стеарата кальция, 0,3% воды, 1% глицерина, 79,7% масла, представляющего фракцию пенсильванской нефти, обработанную хлористым алюминием. Индекс вязкости масла равнялся 100, а вязкость $\nu_{37,8^\circ} = 147$ *сст*. Смазка не синерезировала при выдерживании в мешочке из проволочной сетки в течение 21 суток при 70°. Предполагают, что это связано с практическим отсутствием в масле конденсированных нафтеновых соединений.

В большинстве случаев вязкость масла, входящего в состав смазки, влияет на ее коллоидную стабильность. Ренер [63] доказал это, испытав серию кальциевых консистентных смазок, приготовленных на маслах с разной вязкостью, загущенных одинаковым количеством мыла. Для оценки коллоидной стабильности из этих смазок под давлением 0,6 $кГ/см^2$ отпрессовывали масло. Показателем стабильности смазок служило время, необходимое для отделения из них 5 и 10% масла. Из табл. 62, в которой представлены результаты испытаний, видно, что кальциевые консистентные смазки, приготовленные на маловязких маслах, имеют меньшую коллоидную стабильность, чем смазки на высоковязких маслах.

Поскольку увеличение температуры приводит к понижению вязкости масла, названная выше работа объясняет причину увеличения отделения масла из консистентных смазок при повышении температуры.

Таблица 62

Влияние вязкости масла на коллоидную стабильность кальциевых смазок [63]

Вязкость масла при 37,8°, *сст*	Содержание мыла, %	Пенетрация после перемешивания	Время, требующееся для отпрессовывания, часы	
			5% масла	10% масла
184	15,0	255	95	245
108	16,5	257	40	135
62	15,5	262	24	103
22	16,8	254	13	47

Гершель [26] установил, что количество отпрессованного из консистентной смазки масла пропорционально приложенному давлению. В этой связи представляют интерес работы, проведенные Ренером [63]. Обычная масленочная кальциевая смазка с пенетрацией 310—340, приготовленная на масле вязкостью $\nu_{37,8^\circ} = 22$ *сст*, была подвергнута действию давлений 0,6 и 210 *кГ/см²*. Под давлением 0,6 *кГ/см²* за 100 час. из смазки было отпрессовано более 25% масла. При давлении 210 *кГ/см²* отделения свободного масла не наблюдалось. Объяснение этого парадоксального явления очень просто. В первом случае смазку для отпрессовывания масла помещали в пружинную масленку. Масло из смазки выдавливалось через узкий зазор между плунжером и стенками масленки. Для испытания смазки под высоким давлением ее помещали в герметичный цилиндрический сосуд.

Из результатов испытаний, проведенных Ренером, видно, что отделение масла из смазок под давлением аналогично процессу фильтрации. Если высказанное предположение справедливо, то при перекачке консистентных смазок по длинным трубопроводам значительные давления не должны вызывать отделения масла. В то же время при продавливании смазок через узкие зазоры, соизмеримые с размерами частиц мыла, масло будет отфильтровываться из смазки.

Механическая стабильность

Кальциевые консистентные смазки обладают относительно хорошей механической стабильностью. Один из методов оценки механической стабильности заключается в определении сопротивления смазки к разрушению при ее перемешивании в стандартной мешалке от пенетрометра. Обычно определяют пенетрацию смазки после 60- и 10000-кратного перемешивания. В табл. 63 показано, что пенетрация испытанных кальциевых смазок при перемешивании изменяется незначительно и что консистентные смазки, полученные на жирах, не отличаются в этом отношении от смазок на жирных кислотах.

Кальциевые консистентные смазки длительное время применяли в качестве смазок для подшипников колес автомобилей. Следует отметить, что какое-либо ненормальное разупрочнение смазок при работе в этих узлах трения отсутствовало.

Антиокислительная стабильность

Стабильность кальциевых и большинства других консистентных смазок к окислению полностью определяется антиокислительными свойствами отдельных компонентов, входящих в их состав.

Обычно принято оценивать антиокислительную стабильность консистентных смазок по сохранению ими эксплуатационных свойств при дли-

Таблица 63

Механическая стабильность кальциевых смазок

Жировая основа смазки	Пенетрация после перемешивания		
	60-кратного	10000-кратного	увеличение пенетрации
Жирные кислоты . .	330	335	5
То же	330	340	10
»	355	365	10
»	275	280	5
»	285	290	10
Глицериды жирных кислот	215	220	5
То же	265	285	20
»	270	295	25
»	315	325	10

тельном хранении. Нестабильные смазки не могут храниться больше 6—8 месяцев. Смазки со средней стабильностью не изменяются при хранении в течение 8—18 месяцев. Наконец, к стабильным смазкам относятся те, допустимый срок хранения которых превышает 18 месяцев. Отметим, что большинство кальциевых консистентных смазок может быть отнесено к последней группе.

Большинство масленочных смазок, приготовленных на животных жирах, жирных кислотах, гидрированных растительных маслах и рыбьих жирах или кислотах, полученных из них, имеет достаточно высокую антиокислительную стабильность. В то же время кальциевые масленочные смазки, полученные на жирных кислотах хлопкового масла, окисляясь с поверхности, в течение нескольких недель приобретают красноватую окраску.

В случаях, когда не предъявляются особо жесткие требования к антиокислительной стабильности смазочных материалов, могут применяться обычные кальциевые смазки. Такие смазки, как правило, не содержат антиокислительных присадок. Однако если в кальциевых смазках содержатся нестабильные компоненты, введение ингибиторов окисления вполне целесообразно.

Водоупорность

Кальциевые консистентные смазки могут быть отнесены к группе водоупорных смазок. Смазки для водяных насосов, имеющие пенетрацию обычно не выше 175—205, не разрушаются даже в кипящей воде. Более мягкие кальциевые смазки, будучи приготовлены на высоковязких маслах, что увеличивает их адгезию, также не смываются водой. Вообще говоря, почти любая кальциевая консистентная смазка достаточно хорошо сопротивляется смыванию, если только не подвергается действию сильной струи воды.

Некоторые кальциевые консистентные смазки могут поглощать воду, что приводит к незначительному изменению их консистенции.

Следует указать, что присутствие в консистентных смазках отдельных компонентов или присадок может влиять на их водоупорность. Например, присутствие в кальциевых смазках некоторого количества натриевого мыла приводит к снижению их водоупорности.

Защитные свойства

Представление о том, что все водоупорные консистентные смазки имеют хорошие антикоррозионные свойства, на первый взгляд вполне обосновано. На практике же это не всегда соответствует действительности.

Ренер [63] помещал шарикоподшипники № 204, заполненные на две трети консистентной смазкой, в камеру влажности (относительная влажность 100%) и выдерживал их там при температуре 50°. Через 6 месяцев вращение подшипников, заполненных кальциевыми консистентными смазками, несколько затруднилось. Хотя видимые следы ржавчины на поверхности подшипников обнаружены не были, однако затруднения во вращении подшипников, по-видимому, обусловливались их коррозией.

Смешиваемость

Проблема работоспособности смесей консистентных смазок, приготовленных на различных загустителях, по мере увеличения распространения новых типов смазок становится все более важной. Необходимо иметь в виду, что при замене смазок в узлах трения остатки старой смазки часто могут вредно влиять на эксплуатационные свойства вновь закладываемой смазки.

Несмотря на существование многих консистентных смазок на смешанных мылах, необоснованное смешение смазочных материалов различных типов может привести к неприятным последствиям. В ряде случаев кальциевые консистентные смазки допускается смешивать со смазками на других загустителях. Тем не менее необходимо учитывать, что некоторые из них могут ухудшать качество кальциевых смазок.

Добавление к кальциевым консистентным смазкам алюминиевых или свинцовых смазок приводит к их размягчению и понижению температуры каплепадения. Натриевые консистентные смазки также вызывают размягчение кальциевых смазок, однако наряду с этим может наблюдаться некоторое повышение температуры каплепадения.

Достоверные данные, касающиеся новых смазок на неорганических загустителях (силикагелевых и бентонитовых), отсутствуют.

Дополнительные характеристики

Наряду с основными характеристиками кальциевых смазок, рассмотренными выше, определенное влияние на их поведение при эксплуатации оказывают отдельные менее изученные особенности их свойств, методы оценки которых часто еще не разработаны.

Утверждают, например, что присутствие в консистентных смазках глицерина улучшает их маслянистость [41], однако ввиду отсутствия методов количественной оценки маслянистости это утверждение не поддается проверке.

Ряд исследователей говорит также об адгезии и когезии консистентных смазок. Эти свойства могут влиять, например, на величину предела прочности кальциевых консистентных смазок. Методы оценки адгезии и когезии применительно к консистентным смазкам также не разработаны.

21. ГРАФИТ В КАЛЬЦИЕВЫХ СМАЗКАХ

Применению наполнителей специально посвящена гл. 18, однако, поскольку кальциевые консистентные смазки, содержащие графит, широко распространены, в этом разделе они будут рассмотрены особо.

Графит, по-видимому, наиболее широко распространен в качестве наполнителя и применяется в самых различных кальциевых консистентных смазках. Графитные кальциевые смазки обычно готовят на базе масленочных смазок с добавкой к ним от 2 до 5% порошкообразного графита. В государственной спецификации VV-G-671c указано, что графитная смазка должна представлять собой гладкий однородный смазочный материал, получаемый загущением высокоочищенного минерального масла кальциевыми мылами животных или растительных жиров или жирных

кислот, в состав которого входит необходимое количество (обычно 2—3%) высококачественного тонкодисперсного графита. Содержание углерода в графите должно быть не ниже 95%; присутствие в графите крупных частиц не допускается.

Кальциевые консистентные смазки на светлых маслах после введения порошкообразного графита приобретают голубой оттенок. Добавка мелкочешуйчатого графита придает кальциевым смазкам серебристый оттенок. В некоторых случаях для улучшения внешнего вида кальциевых смазок вместо с мелкочешуйчатым графитом к ним добавляют оранжевые красители.

Внешний вид кальциевых консистентных смазок, изготовленных на цилиндростоках или темных неочищенных маслах, при добавлении порошкообразного графита не изменяется. В таких смазках могут быть обнаружены лишь крупные частицы графита, добавляемые в некоторых случаях к графитным смазкам для их распознавания.

Применение графитных смазок дало особенно положительные результаты при смазывании рельсов, уложенных на закруглениях железнодорожного пути. Хикель [28] указывает, что в этом случае успешно применяют кальциевые консистентные смазки, содержащие около 10% графита, с пенетрацией от 250 до 280.

Смазки подаются специальным лубрикатором на перфорированную пластинку, расположенную сбоку от внешней стороны головки рельса. Смазка с перфорированной пластинки попадает на реборду колеса и размазывается по поверхности рельса. При этом снижается износ как колес, так и рельсов. Последнее особенно важно для внешних рельсов на закруглениях железнодорожных путей. В точках контакта рельса и колеса в этих случаях развиваются высокие удельные давления, равные 35 000—56 000 *кГ/см*^{2}. Срок службы колес железнодорожных вагонов при использовании графитных смазок увеличивается примерно в три раза.

Маасс [43] рекомендует ряд рецептур кальциевых консистентных смазок, содержащих от 2 до 10% чешуйчатого графита. Графит смешивают со смазкой непосредственно перед ее упаковкой в тару или вводят в охлажденную смазку при помощи перетирочной машины. Подобные смазки, по данным Маасса, применяют для водяных насосов, механизмов океанских судов и направляющих салазок подъемных машин.

Смазки для автомобильных рессор могут быть получены на базе кальциевых консистентных смазок, приготовленных на масле вязкостью $\nu_{37,8^\circ} = 65$ *сст* и имеющих пенетрацию от 310 до 340. При этом в смазки вводят от 10 до 40% порошкообразного графита.

Многие смазки, заправляемые под давлением, например, смазки для узлов трения шасси, содержат от 2 до 5% порошкообразного графита; в остальном их состав не отличается от состава обычных смазок.

Некоторые графитные консистентные смазки имеют очень плотную консистенцию. Так, например, смазка, в состав которой входят: жир (12,55%), гашеная известь (1,93%), масло вязкостью от 260 до 330 *сст* при 37,8° (35,52%) и порошкообразный графит с содержанием 95% углерода (50%), имеет пенетрацию после перемешивания 105—135.

Графитная смазка для шеек валков прокатных станов старого типа имела пенетрацию 310—330 и температуру каплепадения, превышающую 95°. В состав этой смазки входят следующие компоненты: жирные кислоты животных жиров (446 *кг*), гашеная известь (61 *кг*), масло вязкостью $\nu_{37,8^\circ} =$ $= 440$ *сст* (738 *л*), масляный гудрон вязкостью $\nu_{98,9^\circ} = 660$ *сст* (397 *л*), масло вязкостью $\nu_{98,9^\circ} = 40—45$ *сст* (1647 *л*), порошкообразный графит (506 *кг*).

В кальциевых консистентных смазках наряду с графитом могут содержаться и другие наполнители. В качестве иллюстрации ниже приведена рецептура одной водоупорной смазки с пенетрацией после перемешивания 355—385.

В состав смазки входит 6—8% кальциевого мыла, 12—15% порошкообразного графита, 4—5% талька, 5—6% животного жира, 12—15% шерстяного жира, 51—61% масла вязкостью около 30 *сст* при 98,9°.

Кальциевые мыла могут с успехом применяться для получения уплотнительных смазок, играя в этих смазках роль наполнителя. Образования обычной структуры, характерной для кальциевых смазок, в этом случае не происходит, что и требуется для смазочных материалов подобного типа. Для повышения температуры плавления в состав уплотнительных смазок вводят избыток извести.

Нордстрэм [57] рекомендует следующий метод приготовления брикетных уплотнительных смазок для вентилей паропроводов. Смесь касторового масла (780 *г*) и карнаубского воска (220 *г*) обрабатывают негашеной известью (500 *г*) в присутствии воды (7 *л*). После приготовления мыла воду сливают, а мыло перетирают с порошкообразным графитом (17% вес.) и достаточным количеством масла, имеющего высокую температуру вспышки. При нагревании полученной смеси образуется паста, не размягчающаяся до 205°, с температурой плавления 260°.

Подобные же смазки получают на базе кальциевого мыла, графита и сульфоновых кислот, растворимых в нефтепродуктах [10], или безводного кальциевого мыла, нефтяных остатков и графита [12].

При добавке к консистентным смазкам от 1 до 3% графита наполнитель оказывает незначительное влияние на их консистенцию. По мере увеличения содержания графита консистенция смазок увеличивается. При добавке к масленочной кальциевой консистентной смазке 10% порошкообразного графита ее пенетрация после перемешивания понизилась с 325 до 295.

22. АСБЕСТ В КАЛЬЦИЕВЫХ СМАЗКАХ

Асбест редко применяют в качестве наполнителя для кальциевых консистентных смазок. Можно все же указать, что один завод в качестве универсальной смазки для транспортных машин готовит кальциевую консистентную смазку, содержащую несколько процентов асбестового наполнителя.

Интересно отметить и то, что в годы второй мировой войны в Северной Африке применяли водоупорные кальциевые консистентные смазки с асбестовыми наполнителями. Технические условия AXS-1462 предусматривают добавку к кальциевой консистентной смазке от 20 до 25% асбеста. В результате лабораторных и эксплуатационных испытаний установлено, что для загущения масла вязкостью $\nu_{37,8^\circ} = 55—75$ *сст* и получения смазки с удовлетворительными эксплуатационными свойствами требуется от 5 до 6% кальциевого мыла и около 40% асбеста.

На заводе Форда для смазки рессор автомобилей в прошлом применяли консистентную смазку, содержащую тальк и асбест, следующего состава (в %).

	1940 г.	1941 г.
Масло для холодильных машин	73,6	44,4
Литейный тальк	14,3	8,4
Асбест (порошкообразный)	4,9	2,8
Масленочная смазка (по-видимому, с пенетрацией от 265 до 295)	7,2	44,4

23. ОКИСИ МЕТАЛЛОВ В КАЛЬЦИЕВЫХ СМАЗКАХ

В качестве наполнителей кальциевых консистентных смазок применяют окиси различных металлов.

Широкое распространение получили смазки, содержащие окись цинка [14, 56, 59]. Уотс [73] указывает, что в консистентные смазки вводят от 2 до 10% окиси цинка. Окись цинка, добавляемая к консистентным смазкам, должна быть хорошо диспергирована. Обычно в смазку вводят окись

цинка, растертую в масле. Для диспергирования окиси цинка применяют коллоидную мельницу «Премьер» и мельницы со стальными валками.

В Германии окись цинка, не содержащую свинца, в количестве от 1 до 2,5%, иногда в смеси с анилиновыми красками [43], применяют для окраски консистентных смазок. Согласно Маассу [43] присутствие соединений свинца придает смазке грязно-серый цвет. Цвет американских консистентных смазок, содержащих окись цинка, изменяется от светло-желтого до бледно-кремового. В Южной Африке применяют железнодорожные смазки, загущенные кальциевым мылом и содержащие свыше 10% окиси цинка и от 18 до 22% графита.

В качестве наполнителя кальциевых консистентных смазок применяют также двуокись титана. Добавление ее, несомненно, связано с тем, что она окрашивает консистентные смазки значительно лучше, чем окись цинка. Наряду с этим Меркле [49] упоминает о применении двуокиси титана в концентрации до 10,5% в качестве противоизносной присадки к консистентным смазкам.

С целью получения смазок для резьбовых соединений и сальниковых уплотнений к масленочным смазкам с пенетрацией от 265 до 295 и от 175 до 205 добавляют свинцовый сурик (Pb_3O_4). Содержание его в смазках колеблется от 5 до 25%. Базовые масленочные смазки должны быть приготовлены на маслах вязкостью около $\nu_{37,8^\circ} = 65$ *сст*.

Избыток гашеной извести, не израсходованной на омыление жира, также может играть роль наполнителя. В состав смазки для салазок стапелей входит от 16 до 18% кальциевого мыла, 8% гашеной извести, 3,5% воды и от 70,5 до 72,5% масла вязкостью $\nu_{37,8^\circ} = 65$ *сст*.

Следует иметь в виду, что вследствие высокого удельного веса окисей металлов, рассмотренных выше, смазки с такими наполнителями имеют более высокую плотность, чем обычные консистентные смазки.

24. ПОРОШКООБРАЗНЫЕ МЕТАЛЛЫ В КАЛЬЦИЕВЫХ СМАЗКАХ

С целью улучшения качества кальциевых консистентных смазок, используемых для облегчения свинчивания резьбовых соединений буровых штанг, Фрицелл [19] вводил в них порошкообразные металлы, например, цинковую пыль, свинец, алюминий или олово. В состав одной из таких смазок входит 40% цинковой пыли и 60% масленочной смазки. Смазка изготовлена на масле вязкостью $\nu_{37,8^\circ} = 20—45$ *сст* и содержит 14% кальциевого мыла.

В смазки, применяемые для уплотнения резьбовых соединений труб и сальниковых набивок, вводят до 10% и более цинковой пыли. Имеются данные о применении двух таких высококонцентрированных смазок, причем указывается, что наполнители могут частично заменять мыльные загустители. В табл. 64 приводятся данные о составе и пенетрации этих смазок.

Таблица 64

Смазки для резьбовых соединений

Показатели	Образец А	Образец В
Кальциевое мыло, %	4—6	7—9
Цинковая пыль, %	55—60	50—60
Вода, %	0,5	0,5
Минеральное масло вязкостью $\nu_{37,8^\circ} = 20 — 45$ *сст*, %	34—40	30,5—42,5
Пенетрация после перемешивания	300—330	240—260

Раттиган [60] установил, что при смешении масленочной смазки с цинковой пылью выделяется газ. Другие исследователи выяснили, что при взаимодействии свободной щелочи, содержащейся в кальциевых консистентных смазках, с цинковой пылью образуется водород. При нагревании выделение газа усиливается, поэтому цинковая пыль должна добавляться к консистентной смазке при возможно более низкой температуре. Фолда [18] считает, что кальциевые смазки для резьбовых соединений, содержащие цинковую пыль, целесообразно стабилизировать путем добавки олеиновой или стеариновой кислоты или животного жира. При стабилизации этих смазок жирные кислоты или жир вводят с таким расчетом, чтобы после нейтрализации свободной щелочи в смазке остался некоторый их избыток (0,1%).

Нельсон и Гурвиц [55а] установили, что добавка от 0,1 до 1% нитробензола предотвращает образование газа при смешении масленочной смазки с цинковой пылью (55—60%).

Для герметизации резьбовых соединений при разных температурах используют кальциевые смазки, содержащие примерно 20% алюминиевого или цинкового порошка, а также серу, осерненное масло или осерненные сложные эфиры жирных кислот. Заметим, что при взаимодействии алюминиевого порошка с избытком извести, содержащимся в смазке, также может выделяться водород.

Для смазки дейдвудных валов, перископов и лафетов артиллерийских орудий на подводных лодках применяют кальциевые консистентные смазки с добавкой мелкодисперсного металлического свинца. Вследствие увеличенного удельного веса смазка не всплывает [64].

Порошкообразный свинец применяют также в некоторых кальциевых смазках для узлов трения шасси автомобилей.

25. ГЛИНА И ТАЛЬК В КАЛЬЦИЕВЫХ СМАЗКАХ

В некоторых случаях к кальциевым смазкам добавляют молотую глину. Так, в кальциевые смазки для шеек горячих валков прокатных станов старого типа иногда вводят глину. Одна из таких смазок [47] содержит 5—50% глины и 15—40% кальциевых мыл животного или растительного воска. Омыляемые компоненты смазки должны по крайней мере на 50% состоять из шерстяного жира.

Подобная же смазка содержит от 30 до 35% кальциевого мыла, 10% талька, не более 3% воды, 10% битума с температурой плавления 110—120° и 42—47% масла вязкостью $\nu_{98,9^\circ} = 13$—16 *сст*. Ее температура каплепадения равняется 102°, а пенетрация после перемешивания 120—140.

Брикетные кальциевые смазки могут быть получены загущением масел 8—10% мыла и 35—60% глины. Часто к таким смазкам добавляют от 5 до 10% графита. Брикетные смазки имеют пенетрацию до перемешивания от 25 до 35 и температуру плавления от 120 до 150°.

26. РАЗЛИЧНЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ В КАЛЬЦИЕВЫХ СМАЗКАХ

В некоторых устаревших механизмах применяют смазки, содержащие в качестве наполнителя овечью шерсть. Такие смазочные материалы представляют собой по сути дела шерсть, пропитанную мягкой кальциевой консистентной смазкой. Для увеличения работоспособности смазок к ним иногда добавляют небольшое количество конского волоса и шерстяной пряжи. Одна из таких смазок состоит из шерстяной пряжи (20 частей), пропитанной масленочной смазкой с пенетрацией от 380 до 400 (80 частей). Масленочная смазка приготовлена на масле вязкостью $\nu_{37,8^\circ} = 85$—90 *сст*. Набивку, пропитанную смазкой, помещают в специальные коробки. Вращающийся вал соприкасается с набивкой и смазывается в нужной степени. Применение такого способа позволяет снизить утечку смазочных материалов по сравнению с использованием жидких масел.

При добавлении тонкоизмельченного кремнезема (0,2 ÷ 15%) к минеральному маслу или петролатуму, загущенному 2,8 ÷ 40% кальциевого мыла, получают водоупорную термически устойчивую консистентную смазку [51]. Такие смазочные материалы применяют для смазки текстильных машин.

Смазка для прессов, используемых при штамповке болтов, представляет собой смесь 70—90% гашеной извести и 30—10% кальциевой консистентной смазки. Эту смазку готовят на масле вязкостью $\nu_{37,8^\circ} = 32$ *сст* и с температурой вспышки не ниже 170°; смазка содержит около 15% мыла и имеет пенетрацию от 265 до 290.

27. ПРИМЕНЕНИЕ КАЛЬЦИЕВЫХ СМАЗОК

По-видимому, первоначально кальциевые консистентные смазки применяли в пресс-масленках — отсюда и произошло их название «масленочные смазки». Кальциевые консистентные смазки до сих пор широко применяют в качестве масленочных смазок. К масленочным смазкам, производимым в настоящее время, относятся как наиболее плотные смазки с пенетрацией от 85 до 115, так и самые мягкие смазки с пенетрацией около 375. Для получения кальциевых консистентных смазок обычно применяют смазочные масла вязкостью $\nu_{37,8^\circ} = 20—110$ *сст*. Масленочные смазки, как правило, получают на животных жирах, однако на отдельных заводах используют жирные кислоты.

Кальциевые консистентные смазки, в связи с тем, что они были первыми масленочными смазками, получили очень широкое распространение. Несколько изменяя их состав, удавалось использовать эти смазки для специальных целей. Ниже рассмотрены некоторые кальциевые смазки специального назначения.

В качестве первых смазок для водяных насосов использовали плотные масленочные смазки с пенетрацией от 175 до 205. С целью получения высококачественных смазок для автомобильных водяных насосов необходимо использовать масла вязкостью $\nu_{37,8^\circ} = 20—65$ *сст*. Температура каплепадения таких смазок должна быть не ниже 100°. Чтобы получить смазку с такой температурой каплепадения, содержание неомыленного жира должно быть минимальным, а это требует введения в смазку избытка извести. На некоторых заводах к смазкам для водяных насосов с целью повышения их водоупорности добавляют от 5 до 10% твердого парафина или петролатума, на других — около 5% животного жира. Лучшие сорта смазок для водяных насосов готовят на твердых животных жирах. Для этой же цели могут быть использованы жирные кислоты с высоким титром.

Техническая характеристика одной из смазок для водяных насосов приведена ниже.

Пенетрация после перемешивания	210
Температура каплепадения, °С	105
Содержание кальциевого мыла животного жира, %	28,5
Содержание свободной извести, %	6,5
Содержание воды, %	0,8
Вязкость масла (при 37,8°), входящего в состав смазки, *сст*	64,7

Избыток извести и, может быть, применение при производстве смазок жирных кислот взамен жиров приводят к повышению их температуры каплепадения.

В государственной спецификации США VV-G-632 сформулированы следующие требования к качеству смазок для водяных насосов.

Пенетрация после перемешивания	175—205
Температура каплепадения в °С, не менее	100
Содержание масла в %, не менее	65
Содержание воды в %, не более	3
Вязкость масла (при 37,8°), входящего в состав смазки, *сст*	20
Температура вспышки масла в °С, не менее	157

Для смазывания подшипников ступиц колес автомобилей в прошлом применяли главным образом кальциевые консистентные смазки с пенетрацией 175—205, приготовляемые на маслах вязкостью $\nu_{37,8^\circ}$ = 110—440 *сст*. В связи с тем, что такие смазки имеют низкую температуру каплепадения, они почти полностью вытеснены в настоящее время консистентными смазками, приготовленными на других загустителях.

Большей частью для смазки узлов трения шасси автомобилей применяются кальциевые консистентные смазки, приготовленные на маслах вязкостью от $\nu_{37,8^\circ}$ = 65 *сст* до $\nu_{98,9^\circ}$ = 32 *сст*. По цвету смазки для шасси приближаются к брайтстокам или цилиндровым маслам. При приготовлении этих смазок на маловязких маслах к ним часто добавляют от 0,25 до 0,5% присадки «Паратак». Пенетрация смазок изменяется от 310 до 385. В условиях холодного климата часто применяют летние и зимние сорта смазок для шасси. Зимний сорт имеет меньшую консистенцию и изготовляется на менее вязком масле с более низкой температурой застывания.

Кальциевые смазки для шасси, приготовленные на жирных кислотах, прозрачны и имеют более красивый внешний вид, чем смазки, полученные на жирах. Большинство кальциевых смазок относится к этому типу. Кальциевые смазки для шасси можно применять во многих узлах трения транспортных и сельскохозяйственных машин, а также индустриальных механизмов. Смазки для шасси, приготовленные на маловязких маслах, именуют также масленочными смазками, смазками для заправки под давлением или смазками для подшипников.

Кальциевые консистентные смазки, известные под названием смазок для подшипников мотылей, готовят на основе отдутых паром цилиндровых масел. Масло, входящее в состав смазки, готовят путем смешения двух масел: первое имеет вязкость $\nu_{37,8^\circ}$ = 20 *сст*, а второе $\nu_{98,9^\circ}$ = 37,5—43 *сст*. Вязкость полученной смеси лежит в пределах $\nu_{37,8^\circ}$ = 65—160 *сст*. Смазки для подшипников мотылей с пенетрацией от 310 до 385 могут применяться в качестве смазок для узлов трения шасси автомобилей и сельскохозяйственных машин.

В США по спецификации VV-G-632 от 14 января 1948 г. выпускают масленочные смазки трех сортов; характеристика их приведена в табл. 65.

Таблица 65

Масленочные кальциевые смазки

Показатели	Сорт смазки		
	мягкая	средняя	твердая
Пенетрация после перемешивания	310—340	265—295	220—250
Температура каплепадения в °С, не менее	85	85	85
Содержание масла в %, не менее	85	80	75
Содержание воды в %, не более	1,5	2,0	2,5
Содержание механических примесей в %, не более	0,1	0,1	0,1
Содержание свободных щелочей в %, не более	0,2	0,2	0,2
Содержание свободных кислот в пересчете на олеиновую кислоту в %, не более	0,2	0,2	0,2
Вязкость масла (при 37,8°), входящего в состав смазки, *сст*	65—85	65—85	65—85
Температура вспышки масла в °С, не менее	175	175	175

В узлах трения шасси автомобилей могут применяться консистентные смазки, удовлетворяющие спецификациям на мягкие сорта масленочных смазок, за исключением смазок, приготовленных на маслах вязкостью $\nu_{37,8^\circ}$ = 160 *сст* и содержащих до 2% воды.

Другой разновидностью масленочных кальциевых смазок являются железнодорожные смазки для заправки под давлением. Такие смазки производят по приводимым ниже спецификациям.

	Летняя смазка	Зимняя смазка
Пенетрация после перемешивания	240—270	290—320
Содержание мыла, %	17—19	11—13
Содержание свободных щелочей в %, не более	0,2	0,2
Содержание свободных кислот в пересчете на олеиновую кислоту в %, не более	0,4	0,4
Содержание воды в %, не более	1,8	1,4
Вязкость масла (при 37,8°), входящего в состав смазки, *сст*	130—140	120—130

Один из сортов кальциевых консистентных смазок, применяемый для смазывания шеек валков прокатных станов, изготовляют по следующей спецификации.

Пенетрация до перемешивания	40—60
Пенетрация после перемешивания	120—140
Температура каплепадения в °С, не ниже	100
Содержание кальциевого мыла, %	30—35
Содержание воды в %, не более	3
Содержание битума с температурой плавления 105—120°, %	10
Вязкость масла (при 98,9°), входящего в состав смазки, сст	12—15

Высокая водоупорность кальциевых консистентных смазок позволяет применять их в качестве смазочных материалов в шестеренчатых передачах и подшипниках подвесных моторов для моторных лодок. Поскольку узлы трения в этих агрегатах достаточно герметизированы, наиболее целесообразно использовать мягкие смазки. Для приготовления смазок могут применяться как брайтстоки, так и смеси остаточных масел. Рассматриваемые консистентные смазки изготовляются на маслах, вязкостью $\nu_{98,9°} = 7—8$ *сст*, с температурой застывания —30° и имеют пенетрацию от 310 до 385.

Пенетрация кальциевой консистентной смазки, известной под названием смазки для кукурузоуборочных машин и предназначенной для применения в холодное время года, должна быть не ниже 310. Эта смазка изготовляется на маслах вязкостью $\nu_{37,8°} = 65—110$ *сст*.

Фирма Allis-Chalmers рекомендует применять в катках гусеничных машин специальную кальциевую консистентную смазку типа А-С. Технические условия на эту смазку приведены ниже.

Пенетрация при 25°:	
после 60-кратного перемешивания	355—385
после 10 000-кратного перемешивания, не более	400
Температура каплепадения в °С, не ниже	85
Падение давления при испытании на окисление в приборе Норма-Гофман через 100 час в *кГ/см²*, не более	0,35
Содержание воды в %, не более	1,0
Щелочность в %, не более	0,3
Содержание свободных жирных кислот в пересчете на олеиновую кислоту в %, не более	0,3
Вязкость минерального масла при 55°, *сст*	25—40
Удельный вес масла $d^{15,6}_{15,6}$, не менее	0,887
Анилиновая точка масла в °С, не ниже	105

Чтобы получить смазку с высокими антиокислительными свойствами, в смазку А-С вводят антиокислительные присадки. Применение масла с регламентированной анилиновой точкой необходимо для уменьшения набухания уплотнений из синтетической резины при соприкосновении со смазкой.

В узлах трения шахтных вагонеток применяют различные сорта консистентных смазок. Одна из таких смазок представляет собой темное масло

вязкостью 12—13 *сст* при 98,9° и температурой застывания не выше —12°; она содержит около 4% кальциевого мыла и имеет жидкую консистенцию.

Кальциевые смазки для пневматических моторов должны быть приготовлены на маслах, эмульсирующих воду и имеющих достаточно высокую температуру вспышки. Последнее требование имеет важное значение с точки зрения обеспечения взрывобезопасности при случайном попадании смазки в воздушные коммуникации. Одна из таких смазок содержит около 3% кальциевого мыла. Это мыло используется для загущения масел вязкостью от 108 до 117 *сст* при 37,8°. Масло имеет температуру застывания —30° и цвет от номера 6 до 7.

В качестве смазочных материалов для текстильных машин часто применяют полужидкие кальциевые консистентные смазки. В некоторых случаях для предупреждения образования пятен на тканях такие смазки готовят на белых маслах. Иногда применяют масла янтарного цвета. Известны смазки такого типа, содержащие 3,5; 4 и 5% мыла и полученные на белых маслах вязкостью от 15 до 20 *сст* при 37,8°. Практическое применение нашли также смазки, содержащие в зависимости от сорта 1,2; 1,5; 2,2 и 2,7% мыла. Эти смазки готовят на основе масел, имеющих вязкость от 40 до 45 *сст* при 37,8° и температуру застывания —30°.

Полужидкие кальциевые смазки на высоковязких маслах имеют высокую липкость и применяются в узлах трения транспортных и сельскохозяйственных машин. В качестве примера может быть указана зимняя смазка, приготовляемая путем загущения масел вязкостью от 18 до 23 *сст* при 98,9° кальциевыми мылами в количестве примерно 4%. Такая смазка должна легко выливаться при —12° из бидона емкостью 19 *л*. Аналогичная зимняя смазка может быть приготовлена на масле вязкостью 32—37,5 *сст* при 98,9° при введении в него 5% кальциевого мыла. Такая смазка может быть слита из бидона примерно при 0°. Полужидкие смазки обычно по цвету приближаются к брайтстокам.

Полужидкие кальциевые консистентные смазки применяют также в масленках капельного или фитильного типа, для смазывания бесшумных цепных передач и т. п.

Наименование консистентных смазок применительно к областям их применения не всегда рационально. Из приведенных выше примеров видно, что кальциевые консистентные смазки применяют в самых различных механизмах и машинах. Они могут также применяться и во многих других случаях.

Известны противозадирные кальциевые консистентные смазки. В состав одной такой смазки, приготовляемой путем загущения масла вязкостью около 20 *сст* при 98,9° кальциевым мылом в количестве 7—9%, входит 5% серу- и хлорсодержащей присадки. Пенетрация этой смазки после перемешивания равняется 380—420.

Для смазки шеек валков прокатных станов применялась кальциевая смазка с добавкой свинцового мыла, имеющая следующую характеристику.

Пенетрация после перемешивания	110—130
Температура каплепадения в °С, не менее	95
Содержание кальциевого мыла, %	40—45
Содержание свинцового мыла, %	12—15
Содержание воды в %, не более	3
Вязкость масла при 98,9°, *сст*	30—35

Некоторое распространение получили также специальные кальциевые консистентные смазки. В частности, может быть указана антиобледенительная смазка, представляющая собой пастообразный смазочный материал с хорошими антикоррозионными свойствами, предотвращающий обледенение охлажденных поверхностей [32]. В ее состав входит 60—80% белого минерального масла, 12—18% хлористого кальция и кальциевое мыло.

28. КАЛЬЦИЕВЫЕ СМАЗКИ ХОЛОДНОЙ ВАРКИ (КОЛЕСНЫЕ СМАЗКИ)

Применение смазок холодной варки в последнее время сократилось, тем не менее многие крупные фирмы, поставляющие нефтепродукты, упоминают в своих проспектах и эти смазки. Основной операцией при производстве смазок холодной варки является нейтрализация известью кислот, содержащихся в смоляных маслах. Эта реакция протекает при температурах, близких к 40°, быстрее, чем за 1 мин. Благодаря этому сырьевые компоненты можно смешивать непосредственно перед сливом смазки в тару.

Для получения смазок холодной варки предварительно готовят две смеси. Одна из них, называемая «компаунд», представляет собой смесь смоляного масла с минеральным маслом. Другая, известная под названием смесь «холодной варки», представляет собой масляную суспензию гашеной извести, содержащую в некоторых случаях небольшое количество смоляного масла. Смоляные мыла, образующиеся при добавлении смоляного масла, способствуют удержанию извести в суспензии. Для производства смазок холодной варки рекомендуются следующие рецептуры исходных смесей.

Смесь «компаунд»:	
смоляное масло	136 *кг*
темное масло	852 *л*
Смесь «холодной варки»:	
темное неочищенное масло	398 *л*
смоляное масло	2 *кг*
гашеная известь	91 *кг*

При получении второй смеси смоляное масло перед введением извести перемешивают с темным маслом. Затем обе смеси подогревают примерно до 40°. При наличии одного обогреваемого котла смесь «компаунд», залитую в котел, подогревают до температуры несколько выше 40°, так чтобы конечная температура содержимого котла после введения в него смеси «холодной варки» была близка к 40°. При производстве смазок холодной варки желательно иметь дозирующее устройство, обеспечивающее точное соотношение компонентов смазки—смесей «компаунд» и «холодной варки». Варочное оборудование должно обеспечивать быстрое и равномерное смешение обоих компонентов.

Существуют различные рецептуры смазок холодной варки. В качестве примера может быть указана следующая рецептура.

Смесь «компаунд»:	
смоляное масло	272 *кг*
темное неочищенное масло вязкостью при 98,9° от 10 до 15 *сст*	1363 *л*
Смесь «холодной варки»:	
гашеная известь	250 *кг*
темное неочищенное масло	1135 *л*

Для получения готовой смазки смешивают равные количества каждого из этих компонентов.

Консистентные смазки холодной варки имеют темную окраску. Их пенетрация до перемешивания колеблется в пределах от 140 до 170, после перемешивания — от 300 до 330.

Более мягкие смазки, применяемые для смазывания рельсов на закруглениях железнодорожных путей, могут быть получены путем смешения равных количеств указанных ниже компонентов.

Смесь «компаунд»:	
смоляное масло	20 *кг*
темное неочищенное масло	227 *л*
Смесь «холодной варки»:	
гашеная известь	20 *кг*
темное неочищенное масло	227 *л*

Готовая смазка должна иметь пенетрацию после перемешивания 375—390.

Более липкую смазку для рельсов готовят на базе следующих компонентов.

Смесь «компаунд»:
- смоляное масло . . . . . 272 *кг*
- масляный битум вязкостью $\nu_{98,9^\circ} = 660$ *сст* . . . . . 1514 *л*
- темное неочищенное масло . . . . . 3028 *л*

Смесь «холодной варки»:
- гашеная известь . . . . . 272 *кг*
- темное неочищенное масло . . . . . 1893 *л*

Для получения смазки с пенетрацией после перемешивания около 390 первый и второй компоненты смешивают в соотношении 4 : 1.

Некоторое применение находят светлые колесные смазки, близкие по составу к темным сортам, за исключением того, что при их изготовлении применяют маловязкие слабоокрашенные масла. Рекомендуемая рецептура светлой колесной смазки приводится ниже.

Смесь «компаунд»:
- смоляное масло . . . . . 272 *кг*
- масло вязкостью $\nu_{37,8^\circ} = 20—25$ *сст* (цвет масла № 2) . . 1135 *л*

Смесь «холодной варки»:
- гашеная известь . . . . . 227 *кг*
- вода . . . . . 68 *л*
- масло вязкостью $\nu_{37,8^\circ} = 20—25$ *сст* . . . . . 757 *л*
- смоляное масло . . . . . 4,5 *кг*

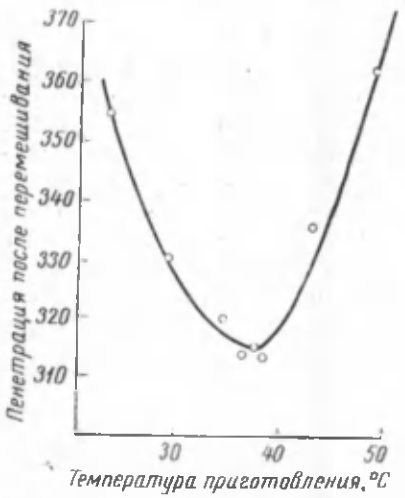


Рис. 92. Зависимость пенетрации колесной смазки от температуры приготовления.

Для получения смеси «холодной варки» к раствору смоляного масла в минеральном масле при непрерывном перемешивании добавляют гашеную известь. После получения гомогенной смеси к ней добавляют воду; перемешивание продолжают до получения однородной эмульсии. Для производства смазок с пенетрацией до перемешивания от 130 до 160 смешивают равные количества обоих компонентов. Присутствие воды в смазках холодной варки, изготовленных на маловязких маслах, по-видимому, способствует улучшению их коллоидной стабильности.

Существуют кальциевые смазки холодной варки, значительно отличающиеся по составу от описанных выше. Для смазки узлов трения некоторых прокатных станов применяют консистентные смазки, полученные загущением масел вязкостью $\nu_{98,9^\circ} = 43—50$ *сст* мылами смоляных кислот. Поскольку смазки холодной варки обычно являются дешевыми продуктами, дорогие смазочные масла при их получении обычно не используются. Как упоминалось выше, оптимальная температура компаундирования и затаривания смазок холодной варки равняется 40°. Оптимальная температура, способствующая получению более твердых смазок холодной варки, несомненно, связана с процессом кристаллизации мыла. На рис. 92 представлена зависимость пенетрации колесных смазок от температуры их приготовления.

Правильно приготовленные смазки холодной варки затвердевают (становятся пластичными и перестают течь) в течение 30 сек., однако для

достижения минимальной пенетрации после смешения компонентов «компаунд» и смеси «холодной варки» может потребоваться несколько часов. В эти смазки умышленно вводят избыток извести; готовые смазки холодной варки имеют явно щелочную реакцию. На одном заводе выпускают смазки холодной варки со щелочностью до 6,5%. Такой большой избыток гашеной извести гарантирует полное преобразование всех смоляных кислот в мыло.

29. НАПОЛНИТЕЛИ В КАЛЬЦИЕВЫХ СМАЗКАХ ХОЛОДНОЙ ВАРКИ

Большинство колесных консистентных смазок содержит наполнители. Одно время были широко распространены смазки холодной варки, получаемые на слабоокрашенных маслах и содержащие около 1,5% чешуйчатой слюды. В качестве наполнителя применяют также тальк, иногда вместе с другими твердыми веществами.

К колесным смазкам могут быть также добавлены различные глины. Одна консистентная смазка для прокатных станов, загущенная мылами смоляных кислот, содержит по 10% талька и бентонитовой глины. Другая такая смазка содержит около 30% смеси этих наполнителей. На одном заводе в качестве наполнителей для колесных смазок применяли отработанную фуллерову землю, используемую для очистки масел и жиров. В этом случае в смазке может содержаться значительный избыток воды.

Наиболее широко распространен в качестве наполнителя в колесных смазках, по-видимому, графит (порошкообразный или чешуйчатый), добавляемый в количестве от 1 до 10% и более.

30. ПРИМЕНЕНИЕ КАЛЬЦИЕВЫХ СМАЗОК ХОЛОДНОЙ ВАРКИ

Смазки холодной варки отличаются очень плохой механической стабильностью. Пенетрация смазки холодной варки после 60-кратного перемешивания в стандартной мешалке от пенетрометра увеличивается со 160 до 320 пунктов. Последующее примерно 300-кратное перемешивание может привести к переходу смазки в жидкое или полужидкое состояние.

Наряду с этим следует отметить, что смазки холодной варки сильно тиксотропны. В течение 30 сек. после прекращения перемешивания их пенетрация снижается на 35—50 пунктов. Характер изменения пенетрации такой смазки показан на рис. 93.

Поскольку колесные смазки легко размягчаются при механическом воздействии и быстро затвердевают после прекращения такого воздействия, их выгодно применять в грубых тихоходных механизмах.

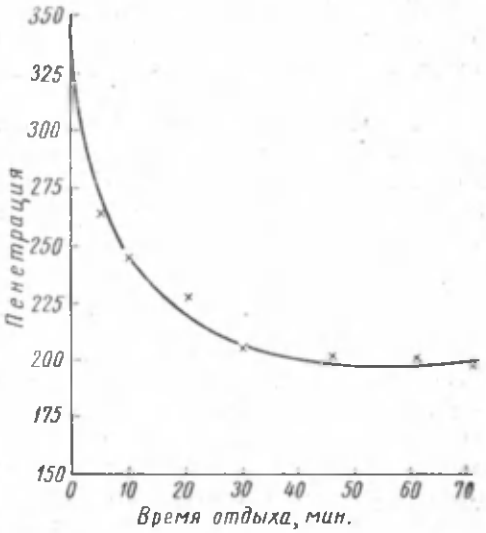


Рис. 93. Тиксотропное восстановление колесной смазки.

Температура каплепадения большинства смазок холодной варки превышает 120°. В одной спецификации указывается, что температура каплепадения этих смазок должна быть не ниже 135°.

Смазки холодной варки вполне водоупорны. Поэтому такие смазки часто применяют в качестве защитных для сельскохозяйственных машин при отсутствии других материалов.

Мягкие смазки, известные под названием «рельсовые смазки», иногда с добавкой графита применяют для смазки рельсов на закруглениях трамвайных или железнодорожных путей.

Стапельные смазки, применяемые для смазки салазок, поддерживающих корпуса судов при их спуске на воду, довольно часто представляют собой смазки холодной варки. Стапельные смазки холодной варки в большинстве случаев используют для спуска малых речных судов.

31. УЛУЧШЕНИЕ КАЧЕСТВА КАЛЬЦИЕВЫХ СМАЗОК ХОЛОДНОЙ ВАРКИ (КОЛЕСНЫХ СМАЗОК)

Улучшение качества колесных смазок, по-видимому, связано с облагораживанием смоляных кислот, применяемых при их производстве. И древесная смола и канифоль уступают по качеству смоляным маслам как компонентам, омыляемым известью в среде минерального масла. Смоляные масла получают при нагреве канифоли. Абиетиновая кислота, входящая в состав канифоли, в процессе нагрева, по-видимому, изменяется и, возможно, подвергается изомеризации. Предложены различные методы обработки канифоли, позволяющие получать кальциевые мыла, способные загущать минеральные масла.

Один из методов заключается в обработке смеси дегидрированной и гидрированной канифоли концентрированной серной кислотой с последующим удалением образующихся сульфоновых кислот [25]. Имеются сведения [65] о том, что при использовании кальциевых мыл гидрированной канифоли можно получать прозрачные консистентные смазки, содержащие всего 10% мыла.

Другой метод [70] облагораживания канифоли основан на ее полимеризации при нагревании в присутствии серы, селена или теллура. В качестве катализатора полимеризации могут быть использованы серусодержащие масла [75].

Консистентные смазки холодной варки с коротким периодом структурообразования получают при подогреве до 80—95° суспензии гашеной извести в масле со смесью канифоли и гидрированной или дегидрированной канифоли [76].

Известны попытки использовать в качестве загустителей минеральных масел кальциевые мыла таллового масла. Кислоты, присутствующие в талловом масле, представляют собой смесь смоляных и непредельных жирных кислот. Однако полученные на этих мылах консистентные смазки не отличаются какими-либо особыми свойствами.

32. БУДУЩЕЕ КАЛЬЦИЕВЫХ СМАЗОК

На долю кальциевых консистентных смазок, по-видимому, приходится более половины производства всех консистентных смазок. Несмотря на расширение применения смазок других типов и на очевидные преимущества некоторых из них, кальциевые смазки благодаря своей дешевизне в течение многих ближайших лет будут по-прежнему занимать доминирующее положение. Следует отметить, что по эксплуатационным свойствам кальциевые смазки вполне отвечают основным требованиям к консистентным смазкам. Получение в последнее время кальциевых консистентных смазок с высокой температурой плавления указывает на новые возможности расширения области их применения наряду с высокотемпературными смазками других типов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Adams Elmer Wade and Brunstrum Lawrence C., U. S. Pat. 2341134, feb. 8, 1944.

1a. Atkinson Walter Victor. U. S. Pat. 1736302, nov. 19, 1929.

2. Auld. Col S. J. M., Inst. Spokesman, 10, No. 10, 4, 1947.

3. Auld S. J. M., Davies H. M. and Ellis E. G., Proc. World Petroleum Congr. 7, 355, 1951.
4. Birgelson P. I. Russ. Pat. 46662, apr. 30, 1936.
5. Boner C. J. Inst. Spokesman, 15, No. 1, 7, 1951.
6. Boner C. J. J. Phys. & Colloid Chem., 52, 1383—90, 1948.
7. Bloomsburg A. E. and Beerbower A. Inst. Spokesman, 13, No. 11, 11, 1950.
8. Brunstrum Lawrence C. U. S. Pat. 2108644, feb. 15, 1938.
9. Brunstrum Lawrence C. and Adams Elmer Wade. U. S. Pat. 2108643, feb. 15, 1938.
10. Brunstrum L. C. and Hilliker W. P. U. S. Pat. 1982200.
11. Brunstrum Lawrence C. and Liehe Hubert J. U. S. Pat. 2398075, apr. 9, 1946.
12. Brunstrum L. C. and Schmidt, U. S. Pat. 1982199.
13. Canney Charles G. U. S. Pat. 2531553, nov. 28, 1950.
13a. Carmichael Emmett S. and Hain George M., U. S. Pat. 2197263, apr. 16, 1940.
14. Carter Donald. U. S. Pat. 1810905, jan. 23, 1931.
15. Detwiler James G. U. S. Pat. 2443026, june 8, 1948.
16. Farrington B. B. Ann. N. Y. Acad. Sci., 53 (Art 4), 979, 1951.
17. Farrington B. B. and Birdsall D. H. J. Phys. & Colloid Chem. 52, 1415, 1948.
18. Folda Bert, Jr. U. S. Pat. 2211373, aug. 13, 1940.
19. Frizell DeRalph. U. S. Pat. 1758598, may 13, 1940.
20. Gallay W. and Puddington L. E. Can. J. Research 22B, 155, 1944.
21. Gallay W. and Puddington J. E. Can. J. Research, 22B, 173—81, 1944.
22. Garlick H. S. Ind. Chemist (London), june 1931, p. 249—52.
23. Garlick Harvey S. J. Inst. Petroleum Technol., 20, 862, 1934.
24. Gilfoil W. S. Ind. Eng. Chem., 22, 487, 1930.
25. Hasselstrom Torsten. U. S. Pat. 2235926, march 25, 1941.
26. Herschell W. H. Proc. ASTM, 33—1, 343, 1933.
27. Hickel Albert E. Petroleum Refiner, 25, 61—4, 1946.
28. Hickel Albert E. Petroleum Refiner, 25, 518—20, 1946.
29. Hilliker William P. U. S. Pat. 2065857, dec. 29, 1936.
30. Holie. Chem. Z., p. 649—50, 1908.
31. Holmes and Maxson. «Colloid Symposium Monograph», vol. V, p. 287, New York, Reinhold Publishing Corp., 1928.
32. Holtzclaw John B. U. S. Pat. 2462970, march 1, 1949.
33. Jolly S. E. and McKee Eesley McIlveen. U. S. Pat. 2188863, jan. 30, 1940.
34. Kaufman Gus. Refiner Natural Gasoline Mfr., may 1929, p. 96.
35. Kaufman Gus. and Barnett Robert S. U. S. Pat. 2303558, dec. 1, 1942.
36. Kaufman Gus. and Nelson Roy F. U. S. Pat. 2114843, apr. 19, 1938.
36a. King Laurence F. and Pattenden Warren C. U. S. Pat. 2618599, nov. 18, 1952.
37. Klemgard E. N. Refiner Natural Gasoline Mfr., 8, 68—70, 1929.
38. Klemgard E. N. Lubricating Greases: Their Manufacture and Use, New York, Reinhold Publishing Corp., 1937.
39. Lange, Natl. Petroleum News, 20, 67—82, oct. 16, 1929.
40. Lawrence A. S. C. J. Inst. Petroleum Technol., 24, 207—20, 1938.
40a. Liehe Hubert J. U. S. Pat. 2629692, feb. 24, 1953.
41. Lincoln and Nelson. U. S. Pat. 2070014, feb. 9, 1937.
42. Lutz William A. U. S. Pat. 2197433, apr. 16, 1940.
43. Maass. Seifensider-Ztg., 66, 172—4 etc. to 825, 1939.
44. Mackley F. Science of Petroleum, vol. IV, p. 2586—93, New York and Toronto, Oxford University Press, 1938.
45. Maxwell Thomas A. Inst. Spokesman, 6, No. 8, 1942.
46. McLennan Lester W. Canadian Pat. 378126, dec. 6, 1938; U. S. Pat. 2237682, apr. 8, 1941.
47. McLennan Lester W. and Neukom Oliver W. U. S. Pat. 2319076, may 11, 1943.
48. McOmie Rulon Wells, et al. U. S. Pat. 2339715, jan. 18, 1944.
49. Merkle George E. U. S. Pat. 2285453, june 9, 1942.
50. Meyer Hughan C., Jr. U. S. Pat. 2409950, oct. 22, 1946.
50a. Miller Floyd L. and Morway Arnold J. U. S. Pat. 2066216, dec. 29, 1936.
51. Morway Arnold J. U. S. Pat. 2514331, july 4, 1950.
52. Morway Arnold J. and Zimmer John C. U. S. Pat. 2312725, march 2, 1943.

53. Morway Arnold J. and Zimmer John C. U. S. Pat. 2160162, may 30. 1939.
54. Myddleton and Berry. J. Inst. Petroleum Technol., 20, 829—74, 1934.
55. Myers Latimer D., U. S. Pat. 2151641, march 21, 1939.
55a. Nelson Roy F. and Hurwitz Wm. S. U. S. Pat. 2205990, june 25, 1940.
56. Newbern Robert L., U. S. Pat. 1839159, dec. 29, 1924.
57. Nordstrom Sven Johan, U. S. Pat. 1514096, No. 4, 1924.
58. Otto. Oil and Gas J., nov. 14, 1929, p. 45, 166, 169—70.
59. Prendergast Richard S. and Pearson Fred U. S. Pat. 1913953.
60. Rattigan Edwin D. U. S. Pat. 1838189, dec. 29, 1931.
61. Rhodes and Wannamaker. Ind. En. Chem., 29, 702—4, 1937.
62. Roehner T. G. and Carmichael E. S. Inst. Spokesman 11, No. 6, 1947.
63. Roehner T. G. Lubricating Eng., 6, 220—4, 1950.
64. Roll K. H. Steel, 127, No. 20, 98—9, 1950.
65. Schantz Jacob M., U. S. Pat. 2399063, april 23, 1946.
66. Шехоян Л. С. Восточная нефть, 1940, № 7—8, стр. 42—6.
67. Shields William H., U. S. Pat. 2381314, aug. 7, 1945.
68. Smith Herschel G. U. S. Pat. 2065247—8, 1936.
69. Sonneborn Sons, Inc., Bulletin, aug. 6, 1952.
69a. Sproule Lorne W., Pattenden Warren C. and King Laurence. F. U. S. Pat. 2607734, aug. 19, 1952.
69b. Ibid., U. S. Pat. 2613182, oct. 7, 1952.
69c. Sproule Lorne W. and Pattenden Warren C. U. S. Pat. 2607735, aug. 19, 1952.
70. Stamm John S. U. S. Pat. 2463822.
71. Щисковский В. К. Аз. Нефт. хоз., 26, № 8, 17—21, 1937.
72. Van Olphen Hendrick. Датский пат. 63,011, apr. 15, 1949.
73. Watts Robert L. U. S. Pat. 2043638.
74. Waugh S. P., U. S. Pat. 2294526, sept. 1, 1942.
75. Weitkamp Alfred W., U. S. Pat. 2463823.
76. Weitkamp Alfred W. and Stamm John C., U. S. Pat. 2505222, apr. 25, 1950.
77. Young David W. and Smyers. U. S. Pat. 2504779, apr. 18, 1950.
78. Zimmer John C. and Morway A. J., U. S. Pat. 2111907.
79. Ibid. U. S. Pat. 2326596, aug. 10, 1943.
80. Ibid. U. S. Pat. 2332825, Oct. 26, 1943.

ГЛАВА 10

ЛИТИЕВЫЕ КОНСИСТЕНТНЫЕ СМАЗКИ

1. ИСТОРИЯ

Рост производства и применения литиевых консистентных смазок характеризуется увеличением потребления сырья, идущего для их производства, и связанным с этим значительным снижением стоимости этого сырья. Семь лет тому назад 1 *кг* моногидрата гидроокиси лития стоил 2 доллара 67 центов, в настоящее время цена упала до 1 доллара 8 центов.

В недавнем прошлом господствовало неправильное представление о том, что свойства лития и других щелочных металлов, а также их производных практически одинаковы. В связи с этим предполагалось, что при замене натрия или калия литием нельзя ожидать чего-либо нового. Более того, Лоуренс [57] в 1938 г. сообщал, что литиевые мыла стеариновой и церотиновой кислот при нагревании в белом масле не образуют гелей. Однако вскоре после этого Ирл, изучая растворимость стеарата лития, установил, что это соединение относительно нерастворимо в воде и вместе с тем может загущать смазочные масла. Далее он показал, что, используя литиевые мыла, можно получать высококачественные авиационные консистентные смазки. Результаты работ Ирла отражены в нескольких американских патентах, опубликованных 4 ноября 1940 г. Дополнительно сведения о литиевых смазках были приведены в патентах [31, 32, 33, 34], опубликованных 3 марта 1942 г. и 18 августа 1942 г. [35].

В начале 40-х годов производство литиевых соединений было ограниченным, а их стоимость по сравнению со щелочами, применявшимися для производства мыл, чрезмерно высокой. Несмотря на это, уникальные свойства литиевых смазок стимулировали применение литиевых мыл в производстве консистентных смазок главным образом для нужд авиации особенно в связи с началом войны. Спецификация ВВС армии и флота США на низкотемпературную консистентную смазку AN-G-3 предопределила по существу применение литиевых смазок. Хотя в этой спецификации литиевые смазки прямо не упоминаются, однако такими свойствами в то время обладали лишь смазки на литиевых мылах. Интенсивная работа по получению литиевых смазок для военных целей проводилась в исследовательской лаборатории Военно-морского флота США в Вашингтоне [47, 48, 63].

В годы войны из-за дефицитности литиевых соединений не удалось организовать промышленное производство литиевых смазок. Однако в это время на одном из заводов, выпускающих литиевые соединения, и на заводах консистентных смазок была проведена большая работа, которая позволила в кратчайшие сроки развернуть широкое производство литиевых смазок после получения литиевых соединений в достаточных количествах (с 1945 г.).

В военные годы для производства литиевых консистентных смазок, как правило, использовали готовый стеарат лития, вырабатывавшийся в значительных количествах на заводах, производящих литиевые соединения. После войны, когда гидроокись лития начала производиться в бо́льших

количествах, заводы, вырабатывающие литиевые смазки, стали сами готовить литиевые мыла.

В течение первых 10 лет, прошедших после выдачи патентов Ирлу, было опубликовано около 70 других патентов, относящихся к применению литиевых мыл для получения консистентных смазок. В это же время годовое производство литиевых консистентных смазок превысило 20 000 *т*. Предполагается, что в ближайшем будущем относительный рост потребления литиевых консистентных смазок будет бо́льшим, чем каких-либо других мыльных смазок. В материалах, посвященных перспективам применения литиевых соединений [1], имеются указания об увеличении производства литиевых консистентных смазок по сравнению с 1951 г. в 1952 г. на 93,7% и в 1953 г. на 175%.

2. СЫРЬЕ

В этой главе рассмотрены лишь те виды сырья, которые характерны для производства литиевых консистентных смазок. Вопросы, связанные с использованием обычно применяемых при производстве смазок компонентов, освещены в других главах этой книги.

литиевые мыла

Литиевые мыла производятся на ряде предприятий, вырабатывающих химические реактивы. Некоторые заводы иногда изготовляют партии мыл, соответствующие специфическим требованиям потребителей.

Стеараты лития, выпускаемые в настоящее время различными заводами, близки друг к другу по составу и свойствам. Гарантийный состав стеарата лития, вырабатываемого одним заводом, приведен в табл. 66. На одном заводе для загущения пенсильванских масел вырабатывалось литиевое мыло, содержащее свободные жирные кислоты. В настоящее время допускается содержание свободной кислоты в смазках до 0,1%, однако практически большинство выпускаемых мыл имеет нейтральную или даже слабощелочную реакцию.

Один из товарных сортов стеарата лития имеет пониженную температуру плавления. Указывают, что этот сорт может быть диспергирован в маслах при более низких температурах. Спецификация на этот сорт стеарата лития не опубликована, однако известно, что температура плавления его примерно на 15° ниже, чем обычных сортов стеарата лития. Для этого сорта характерно несколько повышенное содержание лития.

Опубликованные сведения о жирных кислотах, применяемых для производства стеарата лития, отсутствуют, но несомненно, что для этих целей применяют товарную стеариновую кислоту двойного или тройного прессования. Готовое мыло по существу представляет собой смесь олеата, пальмитата и стеарата лития. Применяют литиевые мыла жирных кислот, получаемых из гидрированного рыбьего жира. Эти кислоты имеют длину цепи от C_{20} до C_{22}. Выпускается также оксистеарат лития, приготовленный на базе жирных кислот, полученных из гидрированного касторового масла. Касторовое масло не является чистым глицеридом рицинолевой кислоты, поэтому указанное мыло также не относится к определенным химическим соединениям. Содержание примесей в оксистеарате лития близко к указанному для стеарата лития (см. табл. 66).

В товарных литиевых мылах, так же как и в других порошкообразных мылах, необходимо контролировать содержание влаги. Обычно оно бывает значительно ниже 1%, однако встречаются образцы мыл с повышенным содержанием влаги. Избыток воды вреден для процесса производства. Кроме того, использование обводненных мыл экономически невыгодно из-за высокой стоимости литиевых мыл.

Таблица 66

Спецификации на соединения лития

Содержание компонентов, %	Моногидрат гидроокиси лития		Стеарат лития [2]
	A	B	
LiOH, не менее	53,5	55	—
Карбонаты в пересчете на CO_2, не более	0,2	0,6	0,1
Fe_2O_3, не более	0,005	—	—
Al_2O_3 и Fe_2O_3, не более	—	0,02	—
Соединения, не растворимые в воде, не более	0,005	0,1	—
Другие щелочи в пересчете на Na_2O, не более	0,5	1	—
Cl_2, не более	—	0,05	0,1
Свободные жирные кислоты в пересчете на олеиновую кислоту	—	—	0,1
Вода, не более	—	—	1
Соединения, не растворимые в кислоте, не более	—	—	0,02

[1] Иодное число жирных кислот, используемых для получения стеарата лития, должно быть не более 3,5.

Гидроокись лития и углекислый литий

В табл. 66 приведен состав двух сортов моногидрата гидроокиси лития. Эти продукты поступают на заводы в кристаллическом виде. В некоторых случаях, возможно, ввиду повышенной температуры расфасовки, кристаллы сплавляются, и моногидрат гидроокиси лития приобретает вид твердых лепешек. Обращение с гидроокисью лития обычно не связано с существенными затруднениями. *Подобно другим щелочам гидроокись лития* вредно действует на кожу, поэтому при работе с нею необходимо принимать меры предосторожности.

Допустимое содержание натриевых соединений в гидроокиси лития не превышает 1%. Содержание железа в гидроокиси лития нежелательно, однако избежать присутствия в товарных продуктах следов железа практически невозможно. Железо действует в качестве катализатора, ускоряющего окисление, вследствие чего ухудшается качество смазок.

По данным Мейера [64], другие примеси также могут ухудшать качество гидроокиси лития. Он указывает, что «Присутствие таких ионов, как Na, K, SO_4, Cl, вызывает снижение консистенции и уменьшает коллоидную и химическую стабильность консистентных смазок».

Предпринимались попытки использовать для производства литиевых мыл взамен LiOH карбоната лития. Одна фирма, вырабатывающая стеарат лития, в связи с трудностями получения гидроокиси лития некоторое время использовала углекислый литий, однако, когда дефицитность гидроокиси лития уменьшилась, фирма вновь стала ее применять.

Применение углекислого лития представляет интерес с экономической точки зрения. Обычно он дешевле, чем моногидрат гидроокиси лития. При этом выход мыл (считая на Li_2O) из него равняется 40,4%, а из гидроокиси лития лишь 35,7%.

Углекислый газ, выделяющийся при взаимодействии углекислого лития с жирными кислотами, вызывает затруднения при производстве смазок. Однако главная причина, вследствие которой карбонат лития не может вытеснить гидроокись лития, состоит в различии растворимости и величин pH этих двух соединений. Так, при 100° в 100 *мл* воды растворяется только 0,7 *г* карбоната лития. При этих же условиях в воде может быть растворено 14,9 *г* гидроокиси лития. Низкая концентрация ионов лития в первом случае недостаточна для гидролиза глицеридов, поэтому в обычных условиях при взаимодействии жиров и карбоната лития литиевые мыла не могут быть получены.

Жиры и жирные кислоты, используемые для получения литиевых мыл

Жиры и жирные кислоты, применяемые в производстве литиевых консистентных смазок, рассмотрены в гл. 4. Как показано ниже, при описании способов производства и рецептур литиевых консистентных смазок, для их получения применяют самые разнообразные жировые материалы. Фишер и Мейер [38] утверждают, что литиевые консистентные смазки достаточно высокого качества могут быть получены на базе стеариновой кислоты, животного жира, гидрированного касторового масла и ряда других жирных кислот, глицеридов и смесей жирных кислот.

Несколько далее приведены сведения о влиянии состава жиров и жирных кислот на свойства литиевых консистентных смазок.

Синтетические масла в производстве литиевых смазок

В качестве жидкой основы, загущаемой литиевыми мылами, применяют не только различные минеральные масла (характеристика которых приведена в гл. 4), но и некоторые синтетические масла. Наиболее часто в качестве загустителя для смазок, приготовляемых на синтетических жидкостях, используют литиевые мыла.

Присадки и модификаторы структуры

В предыдущих главах были рассмотрены основные типы присадок и модификаторов структуры, улучшающих качество консистентных смазок, а также основные принципы их применения.

В этом разделе следует особо указать на нафтенат лития, являющийся модификатором структуры литиевых смазок. Нафтенат лития может быть получен при добавлении к смеси жиров, используемых для производства литиевых мыл небольшого количества нафтеновой кислоты. В табл. 22 (гл. 4) показано, что нафтеновые кислоты могут сильно различаться по молекулярному весу и соответственно по кислотным числам. Даже идентичные фракции нафтеновых кислот, полученных из одного и того же сырья, могут значительно отличаться друг от друга как в этом отношении, так и по содержанию в них примесей. Поэтому готовый нафтенат лития может содержать различные количества неомыляемых соединений.

3. СТРУКТУРА ЛИТИЕВЫХ СМАЗОК

Литиевые консистентные смазки, так же как и другие мыльные смазки, представляют агломераты мыльных волокон, удерживающие внутри жидкое масло. На рис. 6 представлены два образца волокон литиевых мыл, имеющих ширину 0,2 μ при длине 25 и 2 μ соответственно. Очевидно, что в зависимости от состава и способа производства мыльные волокна могут иметь размеры, отличные от указанных выше.

Волд и сотрудники [100], изучая фазовые изменения литиевых мыл в минеральных маслах, установили, что «при комнатной температуре консистентные смазки содержат в основном мелкие кристаллы литиевого мыла, диспергированные в масле. Технология производства практически не влияет на процесс образования кристаллитов литиевого мыла, воздействуя лишь на их размеры». Эти авторы получили рентгенограммы шести образцов товарных литиевых консистентных смазок и установили, что они практически не отличаются от рентгенограмм для сухого стеарата лития. Волд полагает, что литиевые консистентные смазки при комнатной температуре не отличаются от механически диспергированного мыла в масле.

Бонди и сотрудники [15], используя электронмикроскопические методы, доказали, что основная доля мыла присутствует в консистентных

смазках в кристаллической форме. На электронмикрофотографиях смазок, загущенных оксистеаратом лития, при увеличении в 8000 раз были видны кристаллиты мыла, расположенные беспорядочно, в то же время при увеличении в 40 000 раз можно было различить скрученные волокна мыл.

Морреем и сотрудниками [84] был получен ряд интересных электронмикрофотографий систем литиевое мыло — масло одного состава. Из этих снимков был сделан вывод, что медленное охлаждение литиевых консистентных смазок обычного состава способствует увеличению их механической стабильности. С другой стороны, в системах литиевое мыло — сложный диэфир медленное охлаждение приводит к образованию смазок с худшей механической стабильностью.

Броун и сотрудники [19] при помощи электронного микроскопа установили, что волокна литиевых мыл различных жиров и жирных кислот, предназначаемых для загущения масел, существенно отличаются друг от друга.

По данным, приведенным в патенте Мура [69], в литиевых консистентных смазках присутствуют как мелкие, так и крупные мыльные волокна. Если загуститель на 50—80% состоит из мыльных волокон шириной более 0,5 и длиной более 10 μ, то консистентная смазка, как указывает автор, имеет хорошую механическую стабильность. Если остальные волокна имеют ширину менее 0,1 и длину более 4 μ, то смазка имеет также высокую коллоидную стабильность.

Приведенные примеры говорят о разнообразии кристаллических агрегатов, образующихся при загущении смазочных жидкостей литиевыми мылами, и свидетельствуют о том, что на структуру литиевых консистентных смазок влияют как состав, так и способ их производства. Ниже сделана попытка охарактеризовать влияние различных факторов на структуру литиевых консистентных смазок.

Влияние минеральных масел на структуру литиевых смазок

Для получения литиевых консистентных смазок первоначально применяли в основном минеральные масла вязкостью при 37,8°от 7,5 до 11 *сст* [2, 52, 75, 104]. Позже начали использовать [12, 59] масла средней вязкости. В настоящее время, как указывает Мейер [65], многофункциональные литиевые консистентные смазки получают главным образом на маслах вязкостью от 45 до 175 *сст* при 37,8°. Некоторое применение находят масла вязкостью выше 175 *сст* при 37,8°.

Лукенбах и Мейер [59] утверждают, что для получения литиевых консистентных смазок можно применять разнообразные минеральные масла. Чтобы получить высококачественные смазки, для загущения масел, различающихся по составу, следует применять различные литиевые мыла. Так, при загущении масел нафтенового основания для получения смазок с максимальной консистенцией при неизменной концентрации мыла и наибольшей механической стабильностью следует использовать пальмитат лития. При применении масел парафинового основания наилучшие смазки получаются на стеарате лития.

Вудс и сотрудники в своем патенте [104] также отмечают, что при использовании стеарата лития качество консистентной смазки улучшается в случае замены масла парафинового основания маслом нафтенового основания. Они утверждают, что в результате такой замены при применении масла с вязкостно-весовой константой, превышающей 0,84, количество мыла, необходимого для получения смазок с одинаковой консистенцией, уменьшается в два раза, а расход свободных жирных кислот — в четыре.

Высококачественное с точки зрения производства литиевых консистентных смазок смазочное масло согласно патенту Белла [12] должно иметь анилиновую точку не ниже 80° и разность между анилиновыми точками до и после сульфирования не менее 15°. Белл утверждает, что при использо-

нании масел, не соответствующих этим требованиям, получаются мягкие сильно синерезирующие консистентные смазки. В некоторых случаях вообще не образуется структура консистентных смазок. Указанные свойства обычно характерны для масел селективной очистки. Однако заключение Белла, по-видимому, не согласуется с приведенными выше данными.

Бонер [16] исследовал влияние химического состава смазочных масел на их способность образовывать консистентные смазки при загущении мылами. Были изучены масла различной очистки, полученные из нефтей побережья Мексиканского залива, восточно-техасских, калифорнийских, мидконтинентских и пенсильванских, имеющие различные индексы вязкости.

Консистентные смазки удалось приготовить на всех испытанных маслах, за исключением высокомолекулярного пенсильванского брайтстока селективной очистки с большим содержанием парафиновых углеводородов. В результате проведения этой работы было показано, что литиевые мыла могут применяться для загущения масел, сильно различающихся по содержанию ароматических, парафиновых и нафтеновых углеводородов. Мыла других типов, используемые в производстве консистентных смазок, более чувствительны к изменению химического состава жидких масел.

Влияние синтетических масел на структуру литиевых смазок

Синтетические жидкости, применяемые для получения литиевых смазок, в отличие от минеральных масел являются, как правило, индивидуальными веществами, а не смесями различных соединений. Структурообразование литиевых мыл в этих жидкостях часто затрудняется.

М. Волд и Р. Волд [99] исследовали структурообразование литиевых мыл в различных дисперсионных средах. Они установили, что литиевое мыло в декалине переходит в жидкокристаллическое состояние при температуре 155°, в то время как в цетане этот переход наблюдается при 190°.

Хейн и сотрудники [47] указывают, что при загущении некоторых алифатических сложных диэфиров стеаратом лития они не встретились с какими-либо особыми трудностями. При применении более вязких сложных эфиров концентрация мыла, требуемая для получения смазок с той же пенетрацией, уменьшается. Смазки, приготовленные на маловязких сложных эфирах, даже при концентрации мыла 15% чрезмерно мягки, имеют низкую коллоидную стабильность и зернистую текстуру. При добавке некоторых полимеров, играющих роль модификаторов структуры, качество этих смазок может быть улучшено.

Морлей и сотрудники [84] установили, что для получения механически стабильных смазок загущением ди-2-этилгексилсебацината литиевым мылом необходимо обеспечить их быстрое и непрерывное охлаждение в тонком слое примерно до 25°.

При загущении некоторых сложных эфиров полигликолей наилучшие результаты дает применение оксистеарата лития [96]. Качество смазок, приготовленных на основе таких эфиров, улучшается при резком охлаждении их в процессе производства.

Использование силиконовых жидкостей для производства литиевых смазок связано с рядом трудностей. Меркер и сотрудники [63] установили, что литиевые мыла плохо растворяются в них даже при температурах выше 205°. Это явление сопряжено с ухудшением условий образования структуры смазки. Хейн и сотрудники [49, 50] предложили проводить процесс структурообразования литиевых мыл в других жидкостях, которые в последующем удаляются посредством испарения и замещаются силиконовыми жидкостями.

Голдсток [51] указывает, что при загущении жидкого полисилоксана 2-этил-гексоатом лития требуемая концентрация литиевого мыла достигает

20—35%. Возможно, что такая высокая концентрация мыла обусловливается неполным диспергированием загустителя.

Для улучшения растворимости мыл часто используют смеси силиконовых масел с другими смазочными жидкостями. Так, Меркер с соавторами [62, 63] загущали литиевыми мылами смесь силиконовой жидкости со сложным диэфиром.

Влияние жирных кислот на структуру литиевых смазок

Свойства литиевых консистентных смазок в большой степени зависят от качества жиров или жирных кислот. Сказанное хорошо иллюстрируется работой Мейера [64]. Мейер приготовил серию консистентных смазок на основе масла SAE-20 из нефтей побережья Мексиканского залива, загущенного 10% литиевых мыл стеариновой кислоты различных товарных сортов. В табл. 67 показано, насколько различаются свойства смазок в случае отсутствия строгой регламентации состава и качества применяемого жирового сырья.

Таблица 67

Свойства литиевых смазок, изготовленных на товарных сортах стеариновой кислоты [64

Сорт стеариновой кислоты	Коллоидная стабильность, % выделившегося масла	Температура каплепадения, °С	Пенетрация после перемешивания	
			60-кратного	до постоянного значения числа пенетрации
A	1,4	180	233	304
B	3,1	181	229	261
C	9,2	182	325	365
D	3,5	181	240	330
E	7,3	179	234	274
F	8,5	181	227	249
G	23,1	171	408	Не определено из-за чрезмерного разжижения смазки
H	6,1	179	224	266

Лукенбах и Мейер [59] сообщают о влиянии молекулярного веса жирных кислот на свойства литиевых консистентных смазок. На двух образцах минеральных масел ими была приготовлена серия смазок, загущенных 12% литиевого мыла 90%-ных жирных кислот с различной длиной цепи (от C_1 до C_{22}). Характеристика этих смазок приведена в табл. 68. Как видно наиболее высокую температуру каплепадения имеют смазки, загущенные мылами, приготовленными на низкомолекулярных кислотах.

Некоторые результаты этой работы представлены на рис. 94 в виде зависимости пенетрации смазки (после перемешивания до постоянного значения) от длины цепи жирных кислот. При загущении парафинистого минерального масла наиболее механически стабильные смазки получают при использовании мыл стеариновой кислоты, при диспергировании мыла в масле нафтенового основания — в случае применения пальмитиновой кислоты.

Эти же исследователи [59] выяснили влияние длины цепи жирных кислот, входящих в состав литиевого мыла, на коллоидную стабильность консистентных смазок. Как видно из данных, представленных на рис. 95, смазки на мылах низкомолекулярных жирных кислот имеют плохую коллоидную стабильность. Литиевые смазки, загущенные мылом жирной кислоты с длиной цепи C_{22}, обладают наилучшей коллоидной стабильностью.

Из изложенного видно, что при выборе жирных кислот для производства литиевых мыл, используемых в качестве загустителей минеральных

Таблица 68

Температуры каплепадения литиевых смазок [59]

Длина цепи жирных кислот, входящих в состав литиевого мыла	Температура каплепадения, °С	
	масло нафтенового основания	масло парафинового основания
Предельные кислоты		
C_8*	—	—
C_{10}*	—	—
C_{12}**	207	—
C_{14}**	202	—
C_{16}	188	190
C_{18}	187	188
C_{20} и C_{22}	183	181
Непредельные кислоты		
Рицинолевая	153	153
Олеиновая	182	181

* Литиевые мыла жирных кислот с длиной цепи C_8 и C_{10} вследствие недостаточной растворимости в маслах не образуют структурного каркаса смазки.

** Литиевые мыла жирных кислот C_{12}, C_{14} из-за недостаточной растворимости в маслах не образуют структурного каркаса при загущении ими масла парафинового основания.

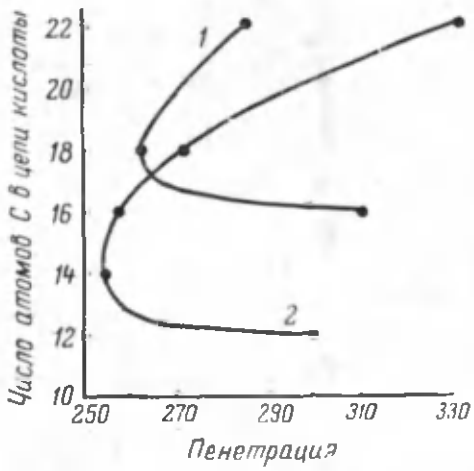


Рис. 94. Пенетрация литиевых смазок, загущенных мылами различных жирных кислот (12%) [59].

1 — масло парафинового основания; *2* — масло нафтенового основания.

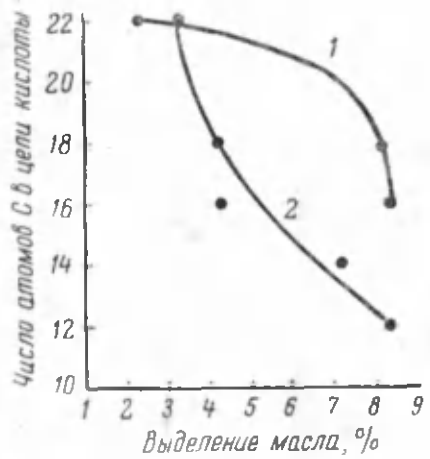


Рис. 95. Коллоидная стабильность литиевых смазок, загущенных мылами различных жирных кислот (12%) [59].

1 — масло парафинового основания; *2* — масло нафтенового основания.

масел, приходится принимать компромиссные решения. Лукенбах и сотрудники [59] утверждают: «На основании этой работы можно прийти к выводу, что качество литиевых смазок на мылах индивидуальных жирных кислот недостаточно высоко. Для получения высококачественных смазок необходимо применять правильно подобранные смеси жирных кислот. Наиболее целесообразно для получения высококачественных стабильных смазок использовать смеси жирных кислот или их литиевые соли, содержащие минимальные количества непредельных кислот».

Несмотря на приведенные рекомендации, жиры или жирные кислоты, содержащие непредельные соединения, используются в производстве консистентных смазок. Это объясняется отчасти тем, что при применении животного жира или жирных кислот животного жира, содержащих непредельные соединения, процесс производства литиевых смазок в котлах с паровым обогревом упрощается.

Мейер [65] составил таблицу относительного качества жировых материалов, используемых при приготовлении литиевых мыл, предназначенных для загущения консистентных смазок (табл. 69). Эта таблица сопровождается следующим пояснением: «Свойства жировых материалов, перечисленных в таблице, не являются строго постоянными. Тем не менее приведенные данные достаточно точно отражают их среднее качество».

По данным О'Галлорана [88], на стабильность смазок значительно влияет распределение по молекулярным весам в смесях жирных кислот, применяемых для получения литиевых консистентных смазок. Наиболее целесообразно использовать смесь жирных кислот, содержащую 70—90% кислот с длиной цепи от C_{16} до C_{22} и 10—30% кислот с длиной цепи от C_{14} до C_{18}. Удовлетворительные результаты дает применение смеси, содержащей кислоты с длиной цепи C_{12} (7,5%); C_{14} (12,1%); C_{16} (23,5%); C_{18} (54,8%) и выше C_{18} (2,1%).

Таблица 69

Относительная характеристика жировых материалов, применяемых при производстве литиевых смазок [65]

Жировой материал	Стоимость	Химическая стабильность	Водоупорность	Температура каплепадения	Технологические преимущества	Механическая стабильность
Технический жир	1	4	4	3	1	2
Гидрированный технический жир	2	1	1	1	2	3
Жирные кислоты гидрированного технического жира . .	2	1	1	1	2	3
Жирные кислоты технического жира	1	3	3	3	1	2
Товарная стеариновая кислота	2	1	1	1	3	3
Гидрированный рыбий жир .	2	1	1	1	3	3
Жирные кислоты гидрированного рыбьего жира	2	1	1	1	4	4
Гидрированное касторовое масло	4	1	3	4	2	1
Жирные кислоты гидрированного касторового масла . .	4	1	3	3	1	2

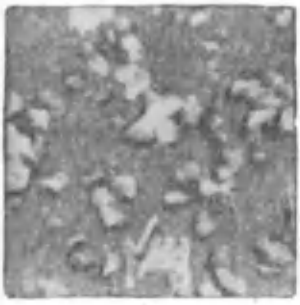
Обозначения: *1* — наилучшего качества; *2—3* — промежуточные; *4* — наихудшего качества.

Фрезер [41, 42] и Пуриер и сотрудники [89, 90] указывают, что стабильные смазки могут быть получены и при загущении минеральных масел литиевым мылом 12-оксистеариновой кислоты. Однако эти же исследователи установили, что наиболее желательно применять смеси жирных кислот. Так, консистентные смазки, приготовленные на литиевых мылах смеси жирных оксикислот (35—50%) и предельных жирных кислот (65—50%), менее склонны к затвердеванию в процессе эксплуатации. Они обладают большей водоупорностью, чем смазки, полученные на индивидуальном литиевом мыле 12-оксистеариновой кислоты. Для изучения влияния состава мыл на качество смазок были приготовлены три консистентные смазки на литиевых мылах: 12-оксистеариновой кислоты, смеси, состоящей из 12-оксистеариновой кислоты и стеариновой кислоты тройного прессования (1 : 1), и смеси этих же кислот, взятых в соотношении 2 : 3. При оценке механической стабильности оказалось, что пенетрация первой смазки после разрушения повысилась на 146 единиц, второй смазки — на 96 и третьей смазки только на 49.

Литиевые мыла других оксикислот также пригодны для производства смазок. Так, Мур и сотрудники [67] использовали литиевые мыла жирных оксикислот, у которых гидроксильная группа отстоит от карбоксильной группы более чем на девять углеродных атомов. В частности, они применяли мыла 10- и 12-оксистеариновой кислот. В смазки, загущаемые указанными выше мылами (6—15%), в качестве модификаторов структуры добавляют различные литиевые мыла в количестве от 0,01 до 1,0%. Такие мыла готовят на основе жирной оксикислоты с длиной цепи C_9 — C_{18}, причем гидроксильная группа в цепи кислоты должна быть расположена не далее чем через 9 атомов от карбоксильной группы. В качестве присадки в этом случае можно также применять литиевое мыло γ-оксивалериановой кислоты.



а



б



в

Рис. 96. Электронномикрофотография структуры консистентной смазки, загущенной литиевыми мылами.

а — олеиновой кислоты; *б* — стеариновой кислоты; *в* — говяжьего жира.

Ноулс и сотрудники [56] загущали смазочные жидкости литиевыми мылами, полученными на основе фосфорелированных жирных оксикислот или их глицеридов. В качестве загустителя консистентных смазок можно применять литиевые мыла полностью или частично фосфорелированного касторового масла.

По данным Смита и сотрудников [93], литиевые мыла разветвленных оксиэфирных алифатических кислот оказались хорошими загустителями для синтетических масел. Такое литиевое мыло было приготовлено из продукта, полученного при обработке 12-оксистеариновой кислоты окисью этилена. В состав мыльных загустителей этого типа могут частично входить обычные мыла или соли низкомолекулярных кислот, однако по крайней мере на одну треть загуститель должен состоять из мыл оксиэфирных алифатических кислот с разветвленной цепью.

Оксикислоты могут легко образоваться в процессе производства литиевых консистентных смазок по методу Дилворса и сотрудников [28]. Наилучшие результаты дает применение для получения мыла смеси трех частей жира американских сельдей и одной части жирных кислот гидрированного рыбьего жира. Иодное число смеси превышает 90. После омыления и обезвоживания такой смеси в среде минерального масла ее нагревают до 170° и выдерживают под давлением от 4,9 до 5,6 $кГ/см^2$ в течение 15 час. В состав смеси могут быть введены и другие модификаторы структуры, например, сульфонат натрия или стеарат алюминия. Готовая смазка имеет температуру каплепадения около 260° и пригодна для применения в шариковых и роликовых подшипниках в широком диапазоне температур.

По данным Тетера и сотрудников [98], при загущении смазочных масел литиевыми мылами высокомолекулярных синтетических кислот могут быть получены консистентные смазки с весьма высокой механической и химической стабильностью. Указанные кислоты готовят окислением микрокристаллического парафина, содержащего от 34 до 55 углеродных атомов на молекулу. Получаемый оксидат имеет число омыления не выше 200 и содержит в основном одноосновные карбоновые кислоты с длиной цепи более C_{18}.

На микрофотографиях, представленных на рис. 96, *а*, *б*, *в*, видны формы мыльных волокон или кристаллических агрегатов литиевых мыл различных жирных кислот. Литиевые мыла олеиновой кислоты (рис. 96,*а*) кристаллизуются в виде длинных волокон. Для стеаратов лития (рис. 96,*б*) характерна форма мелких плоских зерен. Литиевые мыла животных жиров (рис. 96, *в*) образуют неперекрученные волокна средней длины. В последнем случае следует учесть возможное влияние на процесс структурообразования глицерина.

Лукенбах и сотрудники [59] установили, что литиевые мыла жирных кислот с длиной цепи C_8 и C_{10} недостаточно растворимы как в нафтеновых, так и в парафиновых минеральных маслах и вследствие этого непригодны для получения консистентных смазок. В противовес этому Ирл [33, 34] указывает, что как минеральные масла, так и невысыхающие растительные масла могут быть загущены литиевыми мылами уксусной, масляной, капроновой, этилмасляной или этилгексановой кислот. Данные о составе отдельных смазок им не приводятся, однако он указывает, что для получения гладкой однородной смазки с высокой термической стабильностью, хорошей водоупорностью и удовлетворительными эксплуатационными свойствами при низких температурах требуется от 4 до 40% таких солей.

Некоторые исследователи применяли в качестве загустителей смесь литиевых солей низкомолекулярных кислот и литиевых мыл высших жирных кислот. В большинстве случаев соли присутствуют в меньших количествах и, по-видимому, служат комплексообразующими агентами, стабилизирующими структуру смазки. Подробности о применении таких солей рассмотрены ниже.

Кюри [27] установил, что литиевые соли замещенных жирных кислот могут применяться для загущения жидких органополисилоксанов с целью получения консистентных смазок. Для этого целесообразно использовать циклогексилуксусную, циклогексилвалериановую, *α*-бутилциклогексилуксусную, *γ*-этилциклогексилмасляную, *α*-4-ди-*трет*-бутилциклогексилмасляную или тетрагидро-нор-дициклопентадиенуксусную кислоты. Консистентные смазки, полученные на литиевых солях таких кислот, отличаются, по утверждению Кюри, прекрасной стабильностью в широком диапазоне температур; их температура каплепадения в некоторых случаях превышает 315°.

4. КИСЛОТЫ ИЛИ СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ КАК МОДИФИКАТОРЫ СТРУКТУРЫ ЛИТИЕВЫХ СМАЗОК

Большинство литиевых консистентных смазок имеет нейтральную или слабощелочную реакцию. В то же время имеются указания о применении для модификации структуры литиевых смазок материалов, содержащих свободные кислоты или их глицериды.

Редрих [91] исследовал ряд модификаторов, увеличивающих растворимость литиевых мыл, подобных стеарату лития, в том числе животные и растительные жиры, животные и растительные воски, канифоль и окисленные нефтяные углеводороды. Предлагаемый метод применения таких модификаторов заключается в растворении литиевого мыла, например, в ланолине или окисленных нефтяных углеводородах. Этот раствор вводят в минеральные масла, используемые для получения консистентных смазок. Одним из преимуществ таких модификаторов является снижение температуры варки смазки.

При приготовлении литиевых консистентных смазок на малогязких маслах нафтенового основания Вудс и сотрудники [104] установили, что в случае добавления от 0,01 до 0,5% жирной кислоты, содержащей 12 или более атомов углерода на молекулу, стабильность смазок увеличивается. Добавка жирных кислот к литиевой консистентной смазке, изготовляемой

на низкотемпературном углеводородном масле с вязкостно-весовой константой выше 0,84, приводит к аналогичным результатам [92].

В другом случае [94] для получения литиевых консистентных смазок с улучшенной стабильностью в их состав вводили небольшой избыток свободных кислот и антиокислительную присадку.

Мак Карти [60] установил, что при добавлении натуральной канифоли литиевые консистентные смазки размягчаются, однако добавка от 0,2 до 1,5% гидрированной канифоли приводит к обратным результатам. При использовании для производства смазок масел вязкостью от 660 до 880 *сст* при 37,8° концентрацию канифоли повышали до 1,5%. Минимальная концентрация канифоли (0,2%) соответствовала использованию масел вязкостью около 160 *сст* при 37,8°. Такие модификаторы структуры могут применяться при изготовлении смазок, загущаемых как стеаратом лития, так и смесью литиевых мыл высших жирных кислот с добавкой ацетата лития. В последнем случае получают смазки с зернистой структурой, которая, однако, преобразуется в гладкую при добавлении гидрированной канифоли.

Брунструм и сотрудники [21] установили, что добавка от 0,2 до 2% неосернённого сложного эфира многоосновного спирта и кислоты, например, диэтиленгликолевого эфира стеариновой кислоты, облегчает гомогенизацию готовой консистентной смазки. Эта присадка особенно эффективна при содержании литиевого мыла в количестве от 10 до 15%. Уменьшение концентрации присадки снижает эффективность ее действия, а увеличение может привести к отделению из смазки масла.

5. МЫЛА КАК МОДИФИКАТОРЫ СТРУКТУРЫ ЛИТИЕВЫХ СМАЗОК

Небольшие количества мыл некоторых металлов, присутствующих в литиевых смазках, могут модифицировать их структуру. Низкомолекулярные литиевые соединения, например, соли уксусной кислоты, действуют аналогичным образом.

Добавка небольшого количества нафтената лития в консистентные смазки, загущенные стеаратом лития, улучшает качество смазок [40]. В табл. 70 показано, что введение 0,5—1% этого соединения предотвращает синерезис литиевых смазок.

Фрезер [42] использовал для приготовления литиевых консистентных смазок смесь ацетата, нафтената и стеарата лития. Общее содержание загустителя в смазке достигало 8—35%, причем основное его количество приходилось на долю стеарата лития. Нафтенат лития, по данным автора, нейтрализует размягчающее действие ацетата лития. Такие смазки имеют высокую температуру плавления, хорошую коллоидную и механическую стабильность.

Мак Леннан [61] применял для загущения газойля смесь ацетата лития, литиевого мыла спермацетового масла и стеарата лития. Получаемые таким образом смазки прозрачны, имеют вид гладких и маслянистых. При нагревании до 95—150° смазка затвердевает; при последующем охлаждении до комнатной температуры вновь приобретает мягкую мазеобразную консистенцию.

Морвей и сотрудники [85] предлагают использовать смеси литиевых мыл высоко- и низкомолекулярных кислот с литиевым мылом арилалифатической кислоты. При этом могут быть получены консистентные смазки с улучшенной механической стабильностью, содержащие относительно небольшое количество загустителя. Высокомолекулярные жирные кислоты не отличаются от обычно применяемых при производстве консистентных смазок. В качестве низкомолекулярных кислот могут быть использованы муравьиная, пропионовая, акриловая, масляная или молочная кислоты. Акриловая кислота может быть заменена акрилонитрилом. Из ариала-

Таблица 70

Влияние нафтената лития на коллоидную стабильность литиевых смазок

Минеральное масло	Содержание стеарата лития, %	Содержание нафтената лития, %	Коллоидная стабильность, % выделившегося масла
SAE 20 (парафинового основания)	10	0	8
То же	10	0,5	0
»	10	10	12
SAE 10 (нафтенового основания,	10	0	12,1
То же	10	0,5	0
»	10	1	0
»	10	2	4,7
»	10	5	10,2
»	10	6	21,6

лифатических кислот можно рекомендовать ксилилстеариновую кислоту. Рекомендуемая рецептура такой смазки (в %) приводится ниже.

Акрилонитрил	0,65
Уксусная кислота	0,5
Ксилилстеариновая кислота	0,5
Жирные кислоты гидрированного рыбьего жира	4,5
Гидроокись лития, моногидрат	1,4
Масло сернокислотной очистки вязкостью 9 *сст* при 98,9°	91,95
Фенил-α-нафтиламин	0,5

Эта консистентная смазка имеет пенетрацию до перемешивания 260 и после 100 000-кратного перемешивания в мешалке от пенетрометра 325.

Мур и Саарни [67] установили, что в случае загущения смазочных масел литиевыми мылами жирных оксикислот, например, 12-оксистеаратом лития, механическая стабильность смазки может быть значительно повышена при добавке 0,01—1% мыл щелочных металлов. Наиболее эффективны в этом отношении литиевые мыла одноосновных монооксикарбоновых кислот (C_3—C_{18}) с одной гидроксильной группой, находящейся в β-, γ- или Δ-положении по отношению к карбоксильной группе. В качестве примера можно указать оксипропионовую, оксивалериановую и оксикапроновую кислоты. Для иллюстрации эффективности действия таких добавок достаточно привести результаты оценки механической стабильности различных смазок в роликовом приборе Шелл. Микропенетрация смазки, содержащей 6% литиевого мыла 12-оксистеариновой кислоты, увеличивалась до 230 в течение 100-часового испытания. При добавлении 0,1% литиевой соли γ-оксивалериановой кислоты микропенетрация консистентной смазки оставалась постоянной при испытании в течение 1000 час.

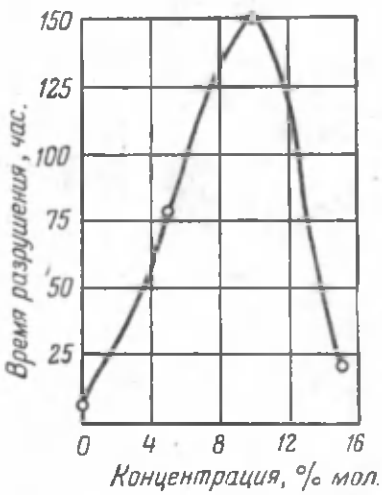


Рис. 97. Влияние концентрации модификатора структуры на механическую стабильность (время разрушения в роликовом приборе) консистентной смазки, загущенной стеаратом лития.

Мур и сотрудники [68] показали, что эта присадка может эффективно применяться не только в смазках, загущенных литиевым мылом 12-окси-

стеариновой кислоты, но и в смазках, загущенных литиевыми мылами жирных кислот гидрированного рыбьего жира. Оптимальную концентрацию литиевой соли γ-оксивалериановой кислоты легко определить, исходя из данных, приведенных на рис. 97.

Рассмотренные выше данные относятся к смазкам, приготовленным на минеральных маслах. Для стабилизации консистентных смазок, содержащих синтетические смазочные жидкости, в частности, сложные диэфиры, Баткоск [25] предложил использовать литиевые соли фосфорных кислот. При загущении ди-2-этилгексилсебацината или полиэтиленгликолевого ди-2-этилгексоата (83%) стеаратом лития (15%) в качестве стабилизатора может быть использован тетрадецилфосфонат лития (2%). Такие присадки не только улучшают механическую стабильность смазок, сохраняющуюся в широком диапазоне температур, но одновременно уменьшают влияние условий охлаждения на качество смазок. Так, при охлаждении смазок, не содержащих присадок, в центре противня образуется зернистая масса; при добавлении присадки смазки получаются однородными по всему объему противня.



а

б

в

Рис. 98. Электронмикрофотография структуры консистентной смазки, загущенной литиевыми мылами.

а — 12-оксистеариновой кислоты; *б* — глицеридов 12-оксистеариновой кислоты; *в* — метилового эфира 12-оксистеариновой кислоты.

Мыла второго металла в системах литиевое мыло — смазочная жидкость могут служить как модификаторами структуры, так и загустителями. Эти смазки рассмотрены особо в разделе, посвященном консистентным смазкам на смешанных мылах.

6. СПИРТЫ И ГЛИКОЛИ КАК МОДИФИКАТОРЫ СТРУКТУРЫ ЛИТИЕВЫХ СМАЗОК

При получении литиевых мыл из глицеридов жирных кислот глицерин остается в смазке и может играть роль модификатора их структуры. Дилворс и сотрудники [28] рекомендуют использовать в качестве компонента литиевых консистентных смазок до 1,5% глицерина.

В ряде случаев к консистентным смазкам добавляют 0,05÷1,5% пентаэритрита или его эфирного полимера молекулярного веса не более 4000. Такая добавка способствует получению смазки с однородной текстурой даже при быстром охлаждении [95].

Бонди [13] добавлял к литиевой консистентной смазке, полученной на смеси мыл жирных оксикислот и жирных кислот гидрированного рыбьего жира, от 0,1 до 1% полиалкиленгликоля среднего молекулярного веса от 400 до 7000. Механическая стабильность смазки после добавления полиалкиленгликоля улучшается.

На рис. 98, *а*, *б* показано влияние глицерина на структуру литиевых консистентных смазок. Из этих электронмикрофотографий видно, что литиевые мыла 12-оксистеариновой кислоты без глицерина кристаллизуются главным образом в виде зерен и лишь в незначительном количестве — в форме воло-

кон. При добавлении глицерина образуются короткие перекрученные волокна. Примерно такой же вид имеют волокна литиевых мыл, полученных омылением метилового эфира 12-оксистеариновой кислоты (рис. 98, *в*).

7. ПОЛИМЕРЫ КАК МОДИФИКАТОРЫ СТРУКТУРЫ ЛИТИЕВЫХ СМАЗОК

В настоящее время доказана целесообразность применения для модификации структуры литиевых консистентных смазок различных полимерных присадок.

Ирл [31] для улучшения тиксотропных свойств литиевых консистентных смазок добавлял к ним до 6% полимеризованных сложных эфиров акриловой и метакриловой кислот или полимеров сложного винилового эфира.

Цисман и сотрудники [107] для торможения процесса кристаллизации литиевых мыл в консистентных смазках, полученных загущением сложных диэфиров, вводили в них 3% акриловых смол молекулярного веса около 10 000. Бирбоуер и сотрудники [11] установили, что добавка 0,1—5% изобутилметакрилата повышает липкость консистентных смазок, получаемых при загущении сложных диэфиров литиевыми мылами. Для повышения эффективности действия этой присадки необходимо, чтобы ее растворимость в сложных эфирах не была чрезмерно велика.

Хейн и сотрудники [47] установили, что литиевые консистентные смазки, приготовленные на маловязких алифатических сложных диэфирах и не содержащие модификаторов структуры, даже при 15%-ной концентрации мыла имеют неудовлетворительные эксплуатационные свойства. В качестве модификаторов структуры таких смазок были испытаны некоторые бутеновые полимеры, например, «Акрилоид». Наилучшие результаты дало применение 1% полимера молекулярного веса 12000. Консистентные смазки, не содержащие присадок, имели низкую коллоидную стабильность и, кроме того, были рыхлыми и зернистыми на вид. Следует отметить, что Меркер [62] также рекомендует добавлять в литиевые смазки на сложных диэфирах полимеры типа полибутена.

Как утверждает Морвей [83], при добавке к литиевым консистентным смазкам, приготовленным на сложных диэфирах, 5% сополимера стирола и изобутилена (молекулярный вес от 1000 до 100 000, содержание стирола от 40 до 60%) наблюдается повышение их стабильности при высоких температурах.

По данным Моргана [75], присадка каучукового латекса к консистентным смазкам, загущаемым 5% стеарата лития и 1% стеарата алюминия, улучшает диспергирование загустителей.

8. АНТИОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРИСАДКИ

В литиевых консистентных смазках применяются те же антиокислительные присадки, что и в других мыльных смазках. Сказанное относится как к смазкам на минеральных маслах, так и на синтетических смазочных жидкостях. Ниже рассмотрены некоторые наиболее эффективные присадки.

Многие рекомендуемые для литиевых смазок антиокислители относятся к классу аминов. Например, Фрезер [41] использовал для улучшения антиокислительных свойств литиевых смазок фенилендиамин (до 1%). Меркер установил, что в качестве ингибитора окисления можно применять дифениламин. Морвей и сотрудники [81] для ингибитирования окисления смазок, содержащих как литиевые, так и алюминиевые мыла, добавляли к ним 0,2% фенил-α-нафтиламина.

Цисман и сотрудники [107] установили, что для стабилизации к окислению литиевых смазок, приготовленных на сложных диэфирах, достаточно ввести в их состав 0,2% дифениламина. В то же время для стабилизации

литиевых смазок, изготовленных на минеральных маслах, Дилворс и сотрудники применяли 1% этой же присадки. Вудс и сотрудники [104] установили, что добавление 0,1% N-N'-дибутил-*п*-фенилендиамина улучшает антиокислительную стабильность литиевых смазок. Снижение давления при испытании смазок с этой присадкой в приборе Норма-Гофман не превышало 0,35 *кГ/см²*.

Морвей и сотрудники [79—84] установили, что добавка от 0,1 до 1% растворимых в маслах ароматических аминов (*α*-нафтиламина, фенил-*β*-нафтиламина или дифениламина) и 0,4—1,5% цинкового мыла улучшает антиокислительные свойства литиевых консистентных смазок. Эти исследователи считали, что амины являются эффективными ингибиторами окисления только для смазок со щелочной реакцией. Сейчас, однако, установлено, что смесь аминов и цинкового мыла является эффективным антиокислителем и в том случае, если смазки имеют кислую реакцию. В некоторых случаях [80] вместо цинкового можно применять оловянное мыло. Для ингибитирования литиевых консистентных смазок применяют присадки и других типов. Например, Морган [76] для стабилизации смазки на смешанных мылах с преобладающим содержанием литиевого мыла использовал 0,5% трибутилфосфита.

Хейн и сотрудники [47] установили, что 4-*трет*-бутилфенол в концентрации 0,2% является удовлетворительной антиокислительной присадкой для литиевых смазок. Согласно Вудсу и сотрудникам [104] алкилфенол с температурой кипения от 200 до 220° в количестве 0,25% стабилизирует литиевые консистентные смазки против окисления.

Для улучшения антиокислительных свойств литиевых смазок Фаррингтон и сотрудники [37] добавляли к ним от 0,1 до 5% дитиокарбаматов многовалентных металлов, например, дибутилдитиокарбамата цинка, кадмия или свинца.

Меркер и сотрудники [63] установили, что эффективными антиокислителями для литиевых смазок, приготовленных на силиконовых жидкостях или их смесях со сложными диэфирами, являются дилаурилселенид, фенотиазин или изопропоксидифениламин.

По данным Фитцсиммонса и сотрудников [39], полиметилфенилсилоксаны и фенилциклополисилоксаны в присутствии металлических мыл, катализирующих процесс окисления, являются эффективными антиокислителями для литиевых консистентных смазок при температурах до 100—150°. При этом по мере развития окисления ингибитирующее действие ароматических силиконов возрастает. Авторы предполагают, что механизм действия этих присадок заключается в том, что при адсорбции полиорганосилоксанов на частицах мыла освобождаются свободные радикалы, способные обрывать реакционные цепи автоокисления. Такая гипотеза объясняет отсутствие ингибитирующего действия этих присадок в отсутствии металлических мыл.

Хорошими ингибиторами окисления для смазок, полученных путем загущения сложных диэфиров стеаратом лития, являются тетрафенилсиликат и циклогексилсиликат. Силиконовые соединения, по-видимому, должны добавляться в значительно бо́льших количествах, чем другие ингибиторы окисления. Например, при испытании на окисление в бомбе при 150° добавка к литиевой смазке, приготовленной на сложном диэфире, 3,2% тетрафенилсиликата менее эффективна, чем введение 0,18% фенотиазина.

По данным Мура [69], добавка 4—10% окисленных нефтяных углеводородов с высоким содержанием ароматических соединений (анилиновая точка не выше 75°) улучшает антиокислительные свойства литиевых консистентных смазок, повышает их коллоидную стабильность и предотвращает затвердевание при старении.

Превосходной иллюстрацией увеличения эффективности ингибиторов при их совместном применении является патент Вудса и сотрудников [105].

Консистентные смазки, содержащие стеарат лития, окисляли при 150° в видоизмененном приборе Дорнте. В качестве катализатора использовали железную проволоку. Смазка без присадки поглощала 1500 *мл* кислорода в течение 4,3 часа; при добавлении 0,25% фенил-*α*-нафтиламина время поглощения кислорода увеличилось до 5,2 часа, а при добавлении 0,5% дибутилдитиокарбамата цинка до 19,6 час. При введении в смазки смеси названных выше присадок, взятых в той же концентрации, время поглощения 1500 *мл* кислорода возросло до 63 час.

9. АНТИКОРРОЗИОННЫЕ ПРИСАДКИ

Согласно Баткоску [22] защитные свойства литиевых смазок могут быть улучшены путем добавки от 1 до 3% сульфонатов цинка, кадмия или магния. Меркер [62] применял для этой цели бариевые соли сульфокислот, растворимые в нефтепродуктах.

Уайт и сотрудники [101] получали литиевые консистентные смазки с хорошими антикоррозионными свойствами при добавлении к ним 1% фенил-1-нафтиламина и 0,75% 2-(2-(2-(-2(2-октилфеноксиетраэтоксиэтанола [2-(2 (2-(2(2-octyl phenoxy-ethoxy) ethoxy) ethoxy) ethoxy) ethanol].

В качестве антикоррозионных присадок к промывочным жидкостям, содержащим литиевые мыла, Морган [77] применял 0,5—2% смеси изоамилоктил-*о*-фосфата с додецил-, тетрадецил- или гексадециламином.

В связи с тем, что некоторые литиевые консистентные смазки, полученные на основе сложных диэфиров, должны обеспечивать нормальную работу механизмов при контакте с соленой водой, Хейн и сотрудники [47] добавляли к ним в качестве ингибитора коррозии 2% ксилилстеарата кальция. Более эффективной присадкой является моноолеат сорбита, однако консистентные смазки, содержащие эту присадку, значительно размягчаются.

10. ПРИСАДКИ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ

Меркер [62] рекомендует использовать в качестве противоизносных присадок к литиевым консистентным смазкам тритолилфосфат.

Морган [78] для улучшения противозадирных свойств литиевых смазок использовал осерненные тритолилфосфит и трикрезилфосфит [71].

Ноулс и сотрудники [56] в качестве жирового компонента литиевых консистентных смазок использовали фосфорелированное касторовое масло. При испытании полученных смазок в четырехшариковом приборе было установлено, что они обладают более высокими противозадирными свойствами, чем обычные литиевые смазки.

Для повышения водоупорности литиевых и литиево-натриевых консистентных смазок, по данным Баткоска и сотрудников [23], к ним может быть добавлено от 0,2 до 6% мыл смоляных кислот двухвалентных металлов (цинка, кадмия, кальция или магния).

Для улучшения вязкостно-температурных свойств Морней и сотрудники [86] предлагают вводить в консистентные смазки полимерные присадки. В состав таких смазок входит 6% оксистеарата лития, 2% стеарата лития, 92% синтетического смазочного масла и 1% сополимера, состоящего из 60 частей стирола и 40 частей изобутилена.

11. ПРОИЗВОДСТВО ЛИТИЕВЫХ СМАЗОК

Литиевые консистентные смазки могут вырабатываться на установках периодического и непрерывного действия. При изготовлении литиевых смазок используются готовые мыла или мыла, получаемые в процессе производства смазки. С экономической точки зрения последний способ выгоднее. Поэтому на большинстве заводов смазки готовят по методу, предусматривающему приготовление мыла в процессе производства. Исключение состав-

ляют процессы получения консистентных смазок на синтетических смазочных жидкостях. В этих случаях желательно применять готовые мыла, потому что некоторые синтетические жидкости, как, например, сложные диэфиры, под действием щелочей в условиях повышенных температур гидролизуются.

Получение литиевых мыл

Литиевые мыла, как известно, изготовляются на установках периодического действия. В связи с тем, что приготовление мыл представляет первую стадию производства консистентных смазок, описание процессов производства мы начнем именно с этой операции.

Поскольку гидроокись лития легко взаимодействует как с жирными кислотами, так и с их глицеридами, для приготовления мыла можно применять котлы, оборудованные самыми различными нагревательными устройствами. Приготовление и диспергирование мыла может проводиться как в одном котле, так и в отдельных емкостях.

Конструкции варочных котлов рассмотрены в гл. 6. Размер котла зависит от требующейся производительности. Обычно применяют котлы емкостью не менее 4500 *л*. Механические мешалки в этих котлах приводятся во вращение моторами мощностью не менее 25 *л. с.*

В варочный котел загружают жир или жирные кислоты и часть смазочного масла. Соотношение масла и жиров может изменяться, однако разбавление 450 *кг* жировых материалов 380—760 *л* масла обеспечивает достаточную подвижность смеси и хороший контакт реагирующих компонентов. При недостаточной мощности привода мешалки исходное количество масла, добавляемое в котел вместе с жирами, должно быть увеличено. Вместе с тем не следует забывать, что при меньшем содержании масла в смеси удаление присутствующей или образующейся воды облегчается.

После смешения жира и масла в котел добавляют гидроокись лития. Она может быть добавлена в кристаллическом виде, в виде суспензии или раствора в воде. При нейтрализации жирных кислот можно применять сухую кристаллическую гидроокись лития, но при омылении жиров следует добавлять в котел некоторое количество воды.

Эшборн и сотрудники [2] описывают различные способы введения в котел сырьевых компонентов. Типичный способ заключается в следующем. В открытый котел с паровой рубашкой вначале вводят 1,1 *кг* гидроокиси лития (крепость 53,6%) и 7,3 *кг* воды. Смесь подогревают до 70—80° и перемешивают при этой температуре до полного растворения гидроокиси лития. Затем туда же добавляют 5,4 *кг* гидрированного касторового масла и равное количество минерального масла.

На 45 *кг* жира или жирных кислот с числом омыления 198—202 требуется примерно 7 *кг* гидроокиси лития крепостью от 53 до 55%. Точная дозировка гидроокиси лития имеет важное значение с двух точек зрения: во-первых, вследствие высокой стоимости этого компонента нецелесообразно применять его в избытке, во-вторых, несвязанная гидроокись лития забивает сетчатые фильтры при механической обработке смазки, что связано с необходимостью частой очистки фильтров.

Олд [7] утверждает, что моногидрат гидроокиси лития нестабилен по содержанию воды и легко преобразуется в углекислый литий, однако при хранении в герметичной таре качество моногидрата гидроокиси лития практически не изменяется.

После загрузки в котел компонентов, входящих в состав мыла, и минерального масла при перемешивании и подогреве проводят процесс омыления и нейтрализации жировых материалов. Мейер [65] утверждает, что омыление завершается при температуре реакционной смеси около 120°. При использовании многих других жировых материалов омыление протекает быстрее и заканчивается в течение 2—3 час. по достижении температуры смеси 95—105°.

Как видно из работы Эшборна и сотрудников [2], омыление гидрированного касторового масла связано с рядом трудностей. Для получения литиевого мыла смесь, содержащую такой жир и равное количество минерального масла вместе с избытком гидроокиси лития, необходимо перемешивать при температуре от 75 до 95° в течение 3—5 час. По этой причине на одном заводе для получения литиевых мыл гидрированного касторового масла начали использовать автоклавы.

Процесс омыления жиров лучше проводить при избытке гидроокиси лития. Избыток щелочи может быть нейтрализован добавкой жирных кислот непосредственно перед окончанием приготовления смазки.

Галлей и сотрудники [44] разработали метод низкотемпературного омыления жирных кислот гидроокисью лития. Для получения суспензии гидроокиси лития в минеральном масле их смесь пропускают через коллоидную мельницу. Эту суспензию смешивают с жирными кислотами, растворенными в масле. Температурный режим омыления не указан.

Имеются патентные данные, указывающие на применение окиси лития как омыляющего агента для высших жирных кислот, содержащих по крайней мере 16 углеродных атомов на молекулу. Белл [12] растворял жирные кислоты в минеральном масле и добавлял к этому раствору примерно эквимолекулярное количество окиси лития. Температура реакции поддерживалась на уровне 30—100° в течение времени, достаточного для взаимодействия по крайней мере 90% окиси лития и жирных кислот.

Во всех случаях реакцию омыления при приготовлении литиевого мыла желательно проводить в присутствии воды. Готовое мыло обезвоживается, что может рассматриваться как конец стадии приготовления мыла или начало стадии его диспергирования. Обезвоживание мыла в открытых котлах осуществляется при перемешивании мыльной основы и ее подогреве и в основном завершается к тому моменту, когда температура смеси достигнет 135—150°. Если мыло готовится в автоклаве, воду можно удалить, создав в нем вакуум при более низкой температуре. Для удаления воды из суспензии литиевого мыла в масле при низкой температуре можно также использовать гомогенизатор «Корнелл».

Диспергирование литиевых мыл при высоких температурах

Диспергирование литиевых мыл в смазочных жидкостях в большинстве случаев проводят при высоких температурах. Такой метод, как правило, применим для всех литиевых мыл. В этом случае варочные котлы обычно оборудуют огневым подогревом, обеспечивающим подъем температуры в котле до 205°. На одном заводе применяют установку «Стратко», нагреваемую горячим маслом, циркулирующим в рубашке котла, до 230—260°. Котлы с рубашками могут подогреваться до необходимой температуры теплоносителем «Доутерм» или перегретым паром. При работе с легко испаряющимися жидкостями необходимо использовать открытые котлы, оборудованные обратным холодильником для предотвращения выбросов содержимого котла.

Литиевое мыло может быть приготовлено по одному из только что описанных способов или получено со специализированных заводов. В случае применения готового мыла лучше всего добавлять его в котел в смеси с равным количеством масла. Перед началом подогрева мыло и масло тщательно перемешивают, так как в противном случае при повышении температуры могут образоваться сплавленные комки мыла, которые впоследствии трудно поддаются диспергированию. Остаток масла добавляют в мыльно-масляную суспензию, нагретую до температуры не ниже 110°. Если мыло или масло содержит значительное количество влаги, то содержимое котла при быстром нагреве может вспениваться; однако по достижении температуры 110° подогрев можно проводить с любой необходимой скоростью.

После обезвоживания полученной смеси и добавления необходимого количества масла содержимое котла подогревают и перемешивают до полу-

чения однородного расплава. Этот процесс можно ускорить, предварительно подогрев загружаемое в котел масло. В большинстве случаев процесс гелеобразования развивается примерно при 175°. При температуре около 190° содержимое котла приобретает вид вязкой жидкости; примерно при 200° полностью разжижается. На некоторых заводах мыльно-масляный расплав подогревают до 205—207°, однако в других случаях подогрев ведут лишь до температуры расплавления, при которой он переходит в вязкую жидкость.

Броун и сотрудники [19] при помощи электронного микроскопа исследовали процесс образования волокон литиевых мыл 12-оксистеариновой кислоты в системах мыло—масло при различных температурах. В результате этих исследований было установлено, что «Условия образования волокон улучшаются при температурах, близких к температуре растворения мыла в масле. При этом мыло кристаллизуется в виде хорошо оформленных волокон». Авторы указывают, что при подогреве до 160° мыло 12-оксистеариновой кислоты находится в масле в виде зерен, имеющих размеры около 0,25 μ. При температурах 190—200° образуются зачатки волокон, а при 205° появляются вполне сформировавшиеся скрученные волокна длиной до 10 μ и более. При 205° по мере образования длинных волокон в системе протекает интенсивное структурообразование. Пенетрация смазки при нагреве до этой температуры падает с 310—340 до 220—250 (после охлаждения смазки). Методами рентгеноструктурного анализа было установлено, что подобные фазовые переходы происходят и при несколько более низких температурах.

Вводить присадки или модификаторы структуры в горячую смазку можно в любой момент после удаления влаги, однако лучше всего незадолго до окончания варки смазки.

Продолжительное воздействие высоких температур вызывает повышение кислотности и потемнение минерального масла. Поэтому длительная варка смазок при высоких температурах сопряжена с ухудшением их качества.

После диспергирования мыла следуют стадии охлаждения и дозревания. В связи с тем, что эти стадии процесса производства консистентных смазок обычно не зависят от предшествующей технологической схемы процесса, они рассмотрены ниже.

Диспергирование литиевых мыл при низких температурах

Низкотемпературные методы диспергирования литиевых мыл в минеральных маслах предусматривают обычно использование животных жиров с высоким содержанием глицеридов олеиновой или 12-оксистеариновой кислоты. Хотя Эшборн и сотрудники [2, 4, 5] утверждают, что при низкотемпературном диспергировании могут быть использованы как жиры, так и жирные кислоты или их смеси, следует указать, что лучшие результаты дает применение глицеридов жирных кислот. Преимущество метода диспергирования мыла при низких температурах заключается в том, что при этом варка смазок может проводиться в котлах с паровым обогревом при температурах от 130 до 165°.

При использовании низкотемпературного метода диспергирования наиболее целесообразно приготовлять мыло в момент производства. Следует иметь в виду, что при рассматриваемом методе производства мыло никогда не образует с маслом истинных растворов, как это имеет место при термическом диспергировании мыла. Количество масла, необходимое для разбавления мыльной основы в период образования мыла или его диспергирования, зависит от используемого технологического оборудования и методов варки смазки.

Состав и свойства минерального масла, так же как и в случае производства консистентных смазок по обычной схеме, влияют на процесс диспергирования. При использовании литиевых мыл, приготовленных на основе животного жира, обычно применяют масла вязкостью от 150 до 215 *сст*

при 37,8°. В этом случае подогрев и перемешивание содержимого котла продолжают до достижения максимального загущающего эффекта, на что при температуре 160° обычно требуется около 2 час.

При диспергировании литиевых мыл полностью или частично гидрированного касторового масла Эшборн и сотрудники [2, 3, 4] предварительно обезвоживали мыло и смешивали его с равным количеством масла. При нагреве смеси до 135—150° получалась прозрачная мыльная основа. Перед введением следующей порции масла подогрев мыльной основы прекращали.

Из работ [2, 3, 4, 5, 6], посвященных исследованию низкотемпературного метода диспергирования, видно, что в этом случае для получения смазок с данной консистенцией количество вводимого в смазки загустителя должно быть достаточно высоким. Так, например, указывается, что в смазке с пенетрацией 320 содержится 14,6% литиевого мыла. Аналогичные смазки, приготовленные на говяжьем сале по методу низкотемпературного диспергирования и имеющие такую же консистенцию, содержат от 9 до 11% мыла.

Эшборн и сотрудники [2], используя смесь 75% гидрированного касторового масла и 25% стеариновой кислоты, приготовили смазку, содержащую 14,6% литиевого мыла, 0,08% свободной щелочи, 0,14% свободной жирной кислоты и 0,75% свободного нейтрального жира. Два последних компонента, вероятно, влияют на образование структуры консистентной смазки при низкой температуре. Определенное значение может иметь глицерин, образующийся при омылении гидрированного касторового масла. Эти же исследователи [2] утверждают, что увеличение содержания свободной кислоты свыше 0,3% и свободного жира сверх 1% приводит к уплотнению литиевых консистентных смазок при хранении.

Несомненно, что введение других модификаторов структуры также способствует диспергированию литиевых мыл в смазочных маслах при низких температурах. Редрих [91], изучавший действие растворяющих агентов на структурообразование литиевых мыл, указывает, что при смешении различных минеральных масел с 10% стеарата лития в присутствии 2,5% ланолина мыло растворяется при температурах на 20—30° ниже, чем без ланолина. В некоторых случаях для низкотемпературного диспергирования литиевого мыла используют механическую обработку смазки. Наиболее интенсивная обработка смазки достигается при пропускании ее через коллоидную мельницу «Шарлотте» с мотором в 75 или 100 *л. с.* Размалывание мыла в масле в этом случае соответствует стадии диспергирования.

Охлаждение литиевых смазок

Для охлаждения литиевых смазок могут применяться различные методы. Выбор метода охлаждения зависит от оборудования, используемого для диспергирования мыла, и от состава мыла и масла. Прежде всего следует рассмотреть процессы охлаждения, применяемые при высокотемпературном диспергировании мыла.

Один из простейших используемых методов охлаждения заключается в сливе горячей смазки при температуре 190—205° на противни, в которых она перед гомогенизацией охлаждается до 95° и ниже. Фрезер [41] применительно к литиевым смазкам, изготовляемым на мылах гидрированного касторового масла, рекомендует охлаждать смазку перед розливом на противни примерно до 135°.

Нормальная толщина слоя литиевых консистентных смазок при охлаждении их в противнях составляет 7,5—15 *см*. Однако могут быть и исключения. Вудс и сотрудники [104] разработали рецептуру смазки, в состав которой входит 7% стеарата лития, 0,02% стеариновой кислоты, 0,2% фенил-α-нафтиламина и 92,78% маловязкого минерального масла нафтенового основания с вязкостно-весовой константой выше 0,84. Охлаждать эту смазку необходимо с максимальной скоростью. Поэтому такие смазки сливают в противни слоем 2,5 *см*.

При охлаждении в противнях смазку удаляют из варочного котла, который, таким образом, может быть вновь использован для варки смазок. Однако противни занимают много места, затраты труда в этом случае по сравнению с другими способами охлаждения увеличиваются. Это заставляет рекомендовать другие способы охлаждения.

Вместо охлаждения в противнях горячую консистентную смазку можно пропускать через холодильники или сливать на охлаждаемый ленточный конвейер [14]. Холодильники могут иметь различную конструкцию; некоторые из них рассмотрены при описании полунепрерывных процессов производства смазок.

Наиболее просто охлаждать консистентные смазки непосредственно в варочных котлах после прекращения подогрева [65], однако этот метод в связи с нерациональным использованием технологического оборудования экономически невыгоден. Один из вариантов метода состоит в перекачке смазки в необогреваемую емкость. Охлаждение смазки ускоряется за счет ее перемешивания.

Другой широко практикуемый способ предусматривает диспергирование мыла лишь в части минерального масла, с тем чтобы остаток масла мог быть использован для охлаждения смазки. В этом случае цикл охлаждения начинается либо в тот момент, когда мыльно-масляная суспензия находится в состоянии вязкой жидкости, либо после полного расплавления мыла и образования жидкого мыльно-масляного расплава.

Один из таких методов был назван Фишером и сотрудниками [38] «техникой концентратов». В этом случае мыло подогревают с частью масла до температуры плавления (примерно 210°). После полного расплавления мыла нагрев котла прекращают. Расплав перемешивают до начала образования структуры смазки, что соответствует примерно 180°. В этот момент определяют содержание в смазке свободных кислот, которые могут быть внесены вместе с минеральным маслом. Если будет обнаружено, что мыльная основа имеет кислую реакцию, то в котел необходимо добавить достаточное количество гидроокиси лития с целью получения основы, имеющей нейтральную или щелочную реакцию. После этого в котел небольшими порциями добавляют остаток масла. Каждая порция масла должна быть тщательно перемешана с мыльной основой до введения следующей порции. Одновременно с введением масла, если требуется, добавляют антиокислительные присадки. По введении всего необходимого для получения смазки количества масла температура в котле достигает примерно 95°, а консистентная смазка приобретает гладкий однородный вид. Для некоторых смазок, приготовленных таким способом, характерна небольшая зернистость, что связано либо со скоростью введения масла, либо с его свойствами.

Указывают [38], что во время введения масла целесообразно прокачивать смазку через сетчатые фильтры. Это не только способствует повышению ее однородности, но одновременно стимулирует образование гладкой структуры и улучшает механическую стабильность смазок. Непосредственно перед упаковкой для повышения качества смазка может быть пропущена через перетирочную машину или гомогенизатор.

Большое влияние на качество смазки оказывает состав исходной мыльной основы [38]. Установлено, что концентрация в ней мыла должна быть примерно в 2 раза выше, чем в готовой смазке. Например, при изготовлении консистентной смазки, содержащей 15% стеарата лития, оптимальная концентрация мыла в мыльной основе, обеспечивающая максимальную стабильность смазки, должна равняться 30%. В случае применения концентратов с бо́льшим содержанием мыла (например, при разбавлении мыльной основы, содержащей 50% мыла, для получения смазки, загущенной 20% мыла) коллоидная стабильность смазки ухудшается. Естественно, что оптимальное содержание мыла в смазке зависит от состава масла, применяемого для ее изготовления, и необходимой характеристики консистентной смазки.

Режим охлаждения определяет размеры мыльных волокон загустителя, а характер волокнистой структуры смазки в свою очередь определяет механическую и коллоидную стабильность консистентных смазок. Морвей и сотрудники [84] утверждают, что «для достижения максимальной механической стабильности литиевых смазок, приготовленных на относительно неполярных маслах, необходимо обеспечить очень медленное охлаждение их на противнях».

Мур [69], изучавший литиевые смазки, загущенные в основном мылами 12-оксистеариновой кислоты, установил, что для получения высококачественных смазок необходимо регулировать их охлаждение так, чтобы в смазке образовывались как крупные, так и мелкие вытянутые мыльные волокна. Такие волокна имеют в ширину около 0,1 и 0,5 μ; отношение длины к диаметру у них равняется примерно 50. Относительное содержание мелких и крупных волокон обычно изменяется в пределах от 3 : 1

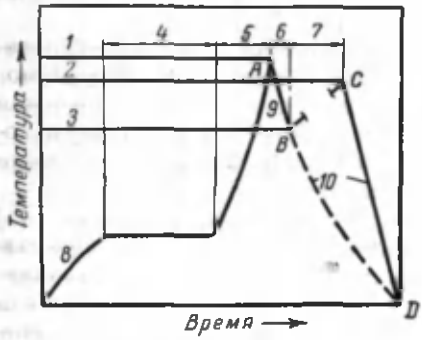


Рис. 99. Температурный режим изготовления литиевых смазок [69].

1 — температура растворения мыльно-масляной основы; *2* — температура повторного подогрева; *3* — температура охлаждения; *4* — омыление; *5* — обезвоживание; *6* — резкое охлаждение; *7* — повторный подогрев; *8* — подогрев; *9* — образование мелких волокон; *10* — образование крупных волокон.

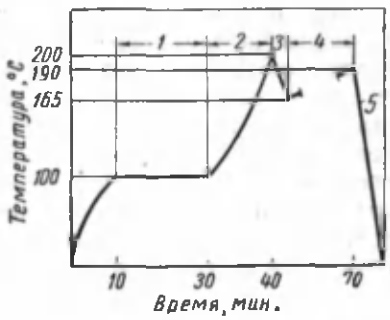


Рис. 100. Температурный режим изготовления специальной литиевой смазки [69].

1 — омыление; *2* — обезвоживание; *3* — резкое охлаждение; *4* — повторный подогрев; *5* — охлаждение.

до 1 : 3. Крупные волокна обеспечивают хорошую механическую стабильность смазок, однако их коллоидная стабильность при этом ухудшается; в то же время мелкие волокна ухудшают механическую стабильность, но позволяют получить смазки, удовлетворительные с точки зрения коллоидной стабильности (отсутствует синерезис).

Как правило, при медленном охлаждении в покое или при перемешивании образуются крупные волокна. Быстрое охлаждение способствует образованию мелких волокон. Мур [69] считает более целесообразным режим охлаждения, способствующий одновременному образованию в смазке смеси волокон различной длины, хотя можно было бы изготовить две смазки, содержащие преимущественно мелкие или крупные волокна, с тем чтобы готовая консистентная смазка была получена при их смешении. Температурный режим технологического процесса, предложенного Муром, представлен на рис. 99.

Процесс производства литиевой смазки, температурный режим изготовления которой представлен на рис. 100, заключается в следующем. Требующееся по расчету для получения смазки с 8%-ным содержанием мыла количество 12-оксистеариновой кислоты и гидроокиси лития смешивают примерно с 30% минерального масла. После приготовления и обезвоживания мыла температуру в котле повышают до 200—210° и поддерживают на этом уровне до образования гомогенного раствора мыла в масле. Полученную смесь быстро охлаждают примерно до 165°, при этом часть мыла выкристаллизовывается в виде мелких кристаллов или волокон. Быстрого охлаждения смазки достигают путем введения в котел минерального масла,

при этом скорость охлаждения регулируют так, чтобы обеспечить максимальное образование мелких волокон мыла. После введения всего масла консистентную смазку вновь нагревают до 180—190° и затем медленно охлаждают ниже 40°, с тем чтобы часть мыла выкристаллизовалась в форме крупных волокон.

Механическая обработка литиевых смазок

Охлажденные литиевые консистентные смазки целесообразно подвергать механической обработке. Перетирка готовой смазки, испытывающей в процессе применения механические воздействия, улучшает ее механическую стабильность. Кроме того, смазка приобретает гладкую текстуру, а комки мыла, присутствующие в смазке, размалываются.

Известны различные методы механической обработки смазки. После охлаждения смазки в противнях ее перегружают в бункер, оборудованный лопастной мешалкой, предпочтительно двойного действия. Лепешки смазки размалывают в бункере на мелкие куски, которые могут забираться насосом и продавливаться через сетчатые фильтры. Перед упаковкой смазок в тару на многих заводах из них удаляют увлеченный воздух, для чего консистентные смазки пропускают через гомогенизатор «Корнелл» или специальные деаэраторы. Гомогенизатор «Корнелл» обеспечивает интенсивную механическую обработку и удаление из смазки воздуха. Это позволяет получить гладкие литиевые смазки. Известны и другие перетирочные машины, в которых одновременно с гомогенизацией удаляется из смазок воздух. После обработки на таких установках смазки можно непосредственно направлять на расфасовку.

Чтобы консистенция готовой смазки в процессе применения существенно не изменялась, Фишер и сотрудники [38] рекомендуют применять предварительно обработанные литиевые консистентные смазки. Экспериментально установлено, что обработка 20 *л* литиевой смазки занимает от 15 мин. до нескольких часов, в зависимости от свойств входящего в ее состав масла. Механическая обработка смазок состоит в продавливании их через фильтры насосом «Викинг». Найдено, что для получения многофункциональных литиевых консистентных смазок необходимо затратить на гомогенизацию 1 *л* смазки работу, равную примерно 1100 *кГм*.

Для механической обработки литиевых смазок используют мешалки, фильтры и даже шестеренчатые насосы. Однако наилучшие результаты достигаются при применении специальных перетирочных машин. Некоторые перетирочные машины рассмотрены в гл. 6. Смазки в таких машинах подвергаются интенсивному сдвигу и размалыванию в узких зазорах между различными движущимися элементами (цилиндры, конусы и др.).

Смазки в перетирочные машины подаются насосами. Производительность этих насосов должна соответствовать пропускной способности перетирочных машин. Некоторые виды перетирочных машин оборудованы манометрами для измерения перепада давления с целью поддержания постоянной скорости при перекачке смазки. В некоторых случаях смазка по выходе из перетирочной машины попадает в бункер. Иногда перетирочные установки оборудуются насосами, забирающими из них смазку. В этом случае насосы, подающие и забирающие смазку, должны работать синхронно, так, чтобы в системе не создавался вакуум.

Зазор между перетирочными элементами может несколько изменяться в зависимости от свойств перерабатываемой смазки, однако в большинстве случаев он составляет 0,025—0,075 *мм*. После запуска перетирочной машины и установления рабочей температуры следует вновь проверить зазор между рабочими элементами. Некоторые перетирочные машины в этом отношении капризны и требуют частой регулировки.

Температура смазки, подаваемой в перетирочную машину, зависит от ее состава и способа производства. При охлаждении в противнях темпера-

тура смазки перед началом механической обработки равняется 25—50°. В случае охлаждения в котле температура смазки на входе в перетирочную машину может изменяться от 55 до 85°. Согласно технологическим схемам, предусматривающим диспергирование мыла при низких температурах, смесь мыла и масла подается в перетирочную машину при температурах между 85 и 130°. Как правило, увеличение индекса вязкости минерального масла требует повышения температуры подачи смазки в перетирочную машину.

При механической обработке смазки выделяется значительное количество тепла. Несмотря на то, что большинство перетирочных машин оборудовано водяными рубашками, температура смазки в процессе перетирки повышается. В одном случае при пропускании смазки через перетирочную машину «Шарлотте» температура повысилась с 57 до 83°.

Эффективность перемешивания контролируют путем анализа образцов смазок, отбираемых на выходе из перетирочных установок. В некоторых случаях о качестве перетирки можно судить по внешнему виду смазки. Однако в большинстве случаев определяющим фактором является консистенция готовой смазки. Пенетрация литиевой консистентной смазки в зависимости от ее состава или способа производства в процессе перетирки может либо увеличиться, либо уменьшиться. Уплотнение смазок при перетирке более желательно, чем их размягчение.

Снижение пенетрации при механической обработке наблюдается у большинства смазок, полученных по методу низкотемпературного диспергирования мыла. В некоторых случаях при перетирании таких смазок их пенетрация снижается вдвое. Это говорит о важном значении механической обработки смазок в случае необходимости получения высокого выхода смазок. Оптимальная температура подачи смазки в перетирочную машину, которая может быть установлена только экспериментально, имеет весьма важное значение.

Следует указать, что если при однократном пропускании через перетирочную машину не удается обеспечить нужной структуры смазки, она может быть вновь пропущена через перетирочную машину, хотя это связано с удорожанием процесса производства.

12. НЕПРЕРЫВНЫЙ ПРОЦЕСС ПРОИЗВОДСТВА ЛИТИЕВЫХ СМАЗОК

Так называемые непрерывные процессы производства литиевых консистентных смазок предполагают использование готового мыла, которое может быть приготовлено на установках периодического действия, имеющихся на заводах консистентных смазок. Технологическая схема такого процесса, разработанная Бейкером и сотрудниками [8], показана на рис. 101.

Хултон и сотрудники [52] описали один из ранних вариантов полунепрерывного процесса производства смазок с использованием установки «Вотатор». В этом случае готовят суспензию литиевого мыла во всем количестве требующегося для изготовления смазки минерального масла. В эту суспензию добавляют необходимые присадки или модификаторы структуры. При изготовлении суспензии предпочтительно использовать тонкоизмельченный стеарат лития. Суспензию готовят в закрытых резервуарах, под вакуумом; это обеспечивает удаление из нее пузырьков воздуха.

Готовую мыльно-масляную смесь прокачивают вначале через аппарат «Вотатор», подогреваемый теплоносителем «Доутерм», а затем через охлаждающий аппарат «Вотатор». С охлаждающей установки смазка при температуре около 100° поступает в секцию структурообразования, где выдерживается в течение времени, требующегося для образования структуры смазки. После завершения образования структуры смазку охлаждают при перемешивании в третьем аппарате «Вотатор».

Критическая температура охлаждения для смазки данного состава (10 частей стеарата лития и 90 частей масла вязкостью 7,5 *сст* при 37,8°) равняется примерно 100°. В случае охлаждения и перемешивания смазки до завершения процесса структурообразования при более низких температурах консистентная смазка приобретает рыхлую текстуру, а ее коллоидная стабильность ухудшается. Время, требуемое на образование структуры смазки, зависит от качества применяемого масла и температуры структурообразования. В большинстве случаев это время составляет от 10 до 20 мин.

Бирбоуэр и сотрудники [10] также разработали процесс производства смазок на готовых мылах. Суспензию, состоящую из 15—35% литиевого мыла и 85—65% минерального масла, нагревают до 40—65°. После этого ее разбавляют до нужной концентрации остатком предварительно подогретого масла так, чтобы температура полученной смеси равнялась 205°. Для улавливания выделяющихся при этом паров устанавливают промежуточный резервуар. Охлаждение смазки проводят в шнековом транспортере или специальном холодильнике.

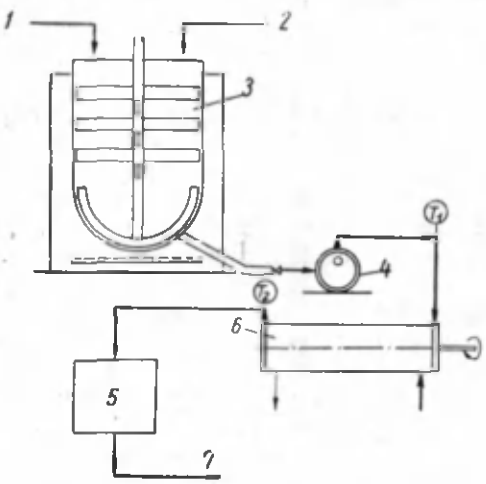


Рис. 101. Технологическая схема полунепрерывного процесса производства литиевой смазки.

1 — масло; *2* — мыло (или смесь LiOH и жирных кислот); *3* — варочный котел с огневым подогревом или с рубашкой для теплоносителя «Доутерм»; *4* — насос; *5* — установка для механической обработки смазки; *6* — охлаждающий аппарат «Вотатор»; *7* — на упаковку; T_1 и T_2 — терморегуляторы.

В патентах Белла [12], Бирбоуэра и сотрудников [11] предусматривается возможность проведения нейтрализации кислот, способных образовывать мыло, окисью лития или обезвоженной гидроокисью лития в растворе минерального масла. Гидроокись лития обезвоживают в среде высококипящей жидкости, например, в минеральном масле. Этот способ применялся для производства литиевых консистентных смазок на установках непрерывного действия.

Хейн и сотрудники [48] создали установку производительностью 45 *кг/день*, обеспечивающую непрерывное производство консистентной смазки. Описание установки приведено в гл. 5, а ее схема изображена на рис. 43. Установка использовалась в первую очередь для производства литиевых смазок на синтетических маслах.

Технологические схемы непрерывных или полунепрерывных процессов производства литиевых консистентных смазок предполагают применение различных методов охлаждения. Так, Вудс и сотрудники [105] использовали холодильники, состоящие из большого количества стальных труб диаметром от 75 до 90 *мм*, охлаждаемых воздухом. После охлаждения в таких трубах (в состоянии покоя) примерно до 65° смазка направлялась на гомогенизацию или фильтрацию. Время, затрачиваемое на охлаждение смазок в трубах, изменяется от 15 мин. до 3 час. Форма поперечного сечения трубок может быть самой различной: целесообразно, например, использовать плоские трубки. При необходимости трубы для охлаждения могут быть погружены в жидкость.

Морвей и сотрудники [84] охлаждали смазки в зазоре между концентрическими цилиндрами: внутренним, вращающимся полым цилиндром (ротором), через который пропускали охлаждающую жидкость, и внешним цилиндром, также оборудованным охлаждающей рубашкой. При правильно выбранном режиме охлаждения с помощью этого устройства может быть получена смазка, отличающаяся хорошей механической стабильностью.

Электронмикроскопическое изучение смазок одинакового состава, но охлажденных в противнях и в описанной установке, показало следующее. После 100 000-кратного перемешивания в мешалке от пенетрометра структура смазок, полученных путем охлаждения в противнях, сильно разрушается. В то же время структура смазок, охлажденных на установке Морвея, остается практически неизмененной.

Известна охлаждающая установка [14], в которой горячая смазка сливается на движущуюся бесконечную стальную ленту. Охлажденная смазка соскребается с конвейера после того, как лента пройдет определенное расстояние. Описанный ленточный холодильник применяют при непрерывном производстве литиевых консистентных смазок на одном из английских заводов. Мыльно-масляная смесь с температурой 220° подается на охлаждаемую водой ленту из нержавеющей стали, движущуюся со скоростью



Рис. 102. Зависимость пенетрации смазок от температуры смешения мыльной основы и масла при непрерывном процессе производства литиевых смазок.

1 — индекс вязкости масла 60; *2* — индекс вязкости масла 38.



Рис. 103. Зависимость пенетрации смазок от скорости вращения ротора аппарата «Вотатор» при непрерывном процессе производства литиевых смазок.

61 *м/мин*. Через 9 *м* от места слива слой смазки, имеющий толщину 3 *мм*, соскребается с ленты и пропускается через гомогенизатор и фильтры.

Оборудование и технология производства смазок по методу Бейкера и сотрудников [8] рассмотрены в разд. 7 гл. 5. Однако результаты их исследований имеют значение для различных процессов производства литиевых консистентных смазок и поэтому рассмотрены здесь более подробно.

По методу Бейкера смесь литиевого мыла, необходимых присадок и примерно половины требующегося количества минерального масла прогоняется со скоростью 450 *кг/час* через аппарат «Вотатор», где нагревается примерно до 205°. Полученный мыльный концентрат по выходе из нагревателя смешивается с дозированным количеством масла. Температура масла может изменяться в пределах от 40 до 80°, что позволяет регулировать температуру смеси. Смесь масла с мыльным концентратом подается в смеситель, в котором тщательно перемешивается при относительно низких скоростях деформации. Для перемешивания используют медленно вращающийся вал с рядом пальцев, закрепленных на его поверхности по спирали. Последние входят в зацепление с пальцами, закрепленными на стенке смесителя.

Температура компаундирования оказывает решающее влияние на качество получаемой смазки. Влияние температуры смешения на пенетрацию смазок показано на рис. 102. Все смазки содержат 7% мыла. Указывается, что характер этой зависимости для смазок на различных мылах и содержащих различное количество мыла одинаков. Однако минимальная пенетрация для отдельных смазок соответствует различным критическим температурам смешения, изменяющимся обычно в пределах от 110 до 155°.

Бейкер и сотрудники [8] установили, что при смешении мыльной основы и масла следует избегать больших скоростей сдвига. Существует оптимальная скорость перемешивания, позволяющая получить наиболее плотную смазку при данном содержании мыла. Сказанное легко проиллюстрировать

данными, приведенными на рис. 103. Интенсивное перемешивание приводит к разрушению структуры смазок. При слишком малых скоростях вращения вала мешалки в смазке образуются комки мыла, не диспергирующиеся в добавляемом масле.

После введения масла смазку охлаждают в охлаждающем аппарате «Вотатор». Температура смазки по выходе из холодильника должна быть ниже критической температуры перетирания, которая, по данным Бейкера и сотрудников [8], равняется примерно 70°. Применение аппаратов «Вотатор» уменьшает затраты энергии на перетирание смазок по сравнению с другими способами производства литиевых консистентных смазок. Одновременно достигается экономия труда, энергии, топлива и занимаемой площади.

13. ЛИТИЕВЫЕ СМАЗКИ НА СИНТЕТИЧЕСКИХ МАСЛАХ

Литиевые консистентные смазки на базе синтетических масел получили в настоящее время широкое распространение. Литиевые мыла как загустители синтетических смазочных жидкостей находят почти универсальное применение. В связи с этим целесообразно остановиться на технологии производства и свойствах таких смазок более подробно.

Группа исследователей, работавших в лаборатории Военно-морского флота США, учитывая необходимость создания консистентных смазок, пригодных для применения в широком диапазоне температур, разработала серию смазок, приготовляемых путем загущения литиевым мылом алифатических сложных диэфиров, а несколько позднее — ряд литиевых смазок, в состав которых входят смеси силиконовых жидкостей с некоторыми другими компонентами.

Другими исследователями были созданы наряду со смазками упомянутых типов литиевые смазки на чистых силиконовых жидкостях и на полимерах оксиполиалкилена. Для получения консистентных смазок могут быть использованы и другие синтетические жидкости, рассмотренные ниже.

Применяющиеся в значительных количествах до настоящего времени сложные диэфиры имеют очень низкие температуры замерзания и низкую испаряемость. Хейн и сотрудники [47], которые первыми приготовили консистентные смазки на базе этих жидкостей, указывали на опасность гидролиза сложных диэфиров в присутствии горячих концентрированных водных растворов щелочей. Поэтому при изготовлении смазок на основе сложных эфиров используют готовые литиевые мыла. Наилучшие результаты при производстве низкотемпературных смазок дает применение сложных диэфиров глутаровой, адипиновой, азелаиновой и себациновой кислот. Позднее Мерфи и сотрудники [87] рекомендовали использовать для этих целей дигексиловый и диоктиловый эфиры пиновой кислоты. При производстве литиевых консистентных смазок наибольшее промышленное применение нашел ди-2-этилгексиловый эфир себациновой кислоты.

Предложенный Хейном и сотрудниками лабораторный способ [47] приготовления консистентных смазок на базе сложных диэфиров состоит в подогреве смеси стеарата лития и сложного диэфира в стеклянном стаканчике до образования однородной прозрачной жидкости. Горячий расплав выливают на гладкий чистый стол. Холодную смазку протирают несколько раз через мелкую проволочную сетку.

Большинство консистентных смазок на базе ди-2-этилгексилового эфира себациновой кислоты содержит от 10 до 15% литиевого мыла. При содержании около 10% мыла пенетрация смазки в большой степени зависит от незначительных колебаний концентрации мыла. Установлено, что для получения смазок с одинаковой пенетрацией в случае использования более вязких сложных диэфиров загустителя требуется несколько меньше.

При применении маловязких сложных диэфиров без использования модификаторов структуры вообще не удается получить смазки с удовлетвори-

тельными свойствами, даже при увеличении содержания мыла до 15%. Смазки имеют несовершенную структуру, зернистый внешний вид и плохую коллоидную стабильность. В качестве модификаторов структуры были испытаны различные полимеры. В настоящее время принято добавлять к консистентным смазкам, полученным на базе сложных диэфиров, в качестве стандартного модификатора структуры 1% полибутена.

Хейн и сотрудники [47] установили, что добавка 0,2% дифениламина или 4-*трет*-бутил-2-фенилфенола позволяет получить на основе сложных диэфиров смазки с антиокислительными свойствами, удовлетворяющими требованиям большинства спецификаций на смазку. Стабилизированные смазки не вызывают точечной или язвенной коррозии меди, однако при испытании на окисление смазки, нанесенной на медную пластинку, наблюдается некоторое потемнение поверхности пластинок. При содержании в смазке от 0,03 до 0,05% свободной щелочи, считая на гидроокись лития, потемнения медных пластинок не наблюдается. Для получения смазок с такой щелочностью достаточно обработать стеарат лития спиртовым раствором гидроокиси лития. После этого мыло фильтруют и сушат.

В связи с тем, что некоторые смазки, получаемые на базе сложных эфиров, должны быть устойчивы к действию соленой воды, к ним добавляют 2% моноолеата сорбита [47]. Эта антикоррозионная присадка значительно размягчает смазки. Кроме того, можно предполагать, что при интенсивном перемешивании размягчение смазок должно усилиться. Поэтому в случае применения консистентных смазок в условиях, предполагающих их интенсивное механическое перемешивание, применение этого ингибитора коррозии не рекомендуется.

Мыльные смазки на основе сложных диэфиров были запатентованы Цисманом и Хейном [107]. В своем патенте они рекомендуют применять в качестве загустителей мыла различных металлов и в том числе стеарат лития.

Эшборн и сотрудники [4] рекомендуют использовать для загущения алифатических сложных диэфиров литиевые мыла жирных оксикислот. На заводах консистентных смазок [4] удобнее всего приготовлять концентраты таких мыл в минеральных маслах. Для приготовления рассматриваемых мыл 70% гидрированного касторового масла и 25% стеариновой кислоты тройного прессования омыляют гидроокисью лития в котле с паровым обогревом при температуре не выше 150°. Жидкая основа консистентной смазки, загущаемая этим мылом, представляет смесь 23,8 частей минерального масла и 60,9 частей ди-2-этилгексилового эфира себациновой кислоты.

В другом патенте Эшборн и сотрудники [5] описывают стабильную литиевую консистентную смазку, жировая основа которой более чем на 50% состоит из жирных оксикислот или их глицеридов. Эта смазка изготовляется путем загущения смеси сложных диэфиров и небольшого количества минерального масла.

Бирбоуэр и сотрудники [11] рекомендуют различные модификаторы структуры для литиевых смазок на сложных диэфирах. Для этой цели может применяться от 0,1 до 5% изоалкилполимеров метакрилата молекулярного веса от 50 000 до 400 000. Наиболее эффективные результаты дает применение изобутилметакрилата.

Морвей [83] вводил в сложный диэфир 5% сополимера стирола и изобутилена. Загущение этой смеси стеаратом лития позволяет получить смазку с улучшенными высокотемпературными свойствами. При этом установлено, что добавка полимера не влияет на температуры застывания и вспышки сложного эфира.

По данным Циммера и сотрудников [106], при замене части минерального масла сложными эфирами алифатических двухосновных кислот могут быть получены консистентные смазки, работоспособные при —75° и отвечающие требованиям спецификации AN-G-25 на высокотемпературные смазки. Стоимость смазок на смесях сложных эфиров и минеральных масел

понижается. В состав смазки, разработанной Циммером, входит 19% литиевого мыла, 56% ди-2-этилгексилового эфира себациновой кислоты, 23% минерального смазочного масла, до 1% антиокислительной присадки и такое же количество амфотерного мыла, используемого в качестве модификатора структуры.

Морвей и сотрудники [84] показали, что при быстром охлаждении механическая стабильность литиевых консистентных смазок на сложных диэфирах улучшается. При получении таких смазок смесь 20% стеарата лития, 77,5% ди-2-этилгексилового эфира себациновой кислоты, 1% фенилнафтиламина, 0,5% 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола и 1% нафтената цинка нагревают до 205°. Половину этой смеси быстро охлаждают, продавливая через охлаждаемый узкий зазор. Полученная таким образом смазка имеет пенетрацию до перемешивания 276, а после 100 000-кратного перемешивания в мешалке от пенетрометра 275. Остаток смазки охлаждают на противнях. Пенетрация этой смазки до перемешивания равна 320, а после 100 000-кратного перемешивания 378.

Другие исследователи для получения высококачественных смазок на базе сложных диэфиров или смесей эфиров с минеральными маслами применяли улучшенные загустители или использовали модификаторы структуры смазок. Например, Ноулс и сотрудники [56] для загущения смеси сложных диэфиров и минерального масла использовали литиевое мыло фосфорелированного касторового масла.

К смазкам, в состав которых входят литиевое мыло, сложный диэфир и минеральное масло, для предотвращения коррозии медных деталей добавляют от 0,5 до 3% присадки — основного сульфоната бария [36].

Баткоск [25] рекомендует применять для загущения синтетических смазочных жидкостей, например, сложных диэфиров, смесь литиевых мыл и литиевых солей фосфоновых кислот. Он указывает, что стабильность таких смазок независимо от способа охлаждения остается весьма высокой.

На рис. 104, *а*, *б*, *в*, *г*. полученном Виттебортом и Рубином, показано влияние дисперсионной среды на структуру консистентных смазок, загущенных стеаратом лития. Как видно, структурный каркас смазок, приготовленных на различных дисперсионных средах, образован волокнами, имеющими стержнеобразную форму. Следует лишь отметить, что волокна мыла в смазке, приготовленной на минеральном масле, имеют значительно меньший диаметр, чем в случае изготовления смазок на синтетических жидкостях. Предполагается, что различия в величине волокон могут быть обусловлены степенью растворимости мыл в различных жидкостях. Данные об использовании каких-либо модификаторов структуры в этих смазках отсутствуют.

Меркер [62], учитывая плохие смазочные свойства силиконовых жидкостей, а также невозможность их смешения с мылами, рекомендует при изготовлении мыльных смазок применять смеси силиконовых жидкостей со сложными диэфирами. Для загущения таких смесей наиболее пригодны литиевые мыла. Консистентные смазки такого типа обычно содержат антиокислительные присадки и модификаторы структуры. В некоторых случаях применяются смазки такого типа, не содержащие присадок.

Технология изготовления одной из подобных смазок заключается в следующем. Жидкую основу смазки получают при смешении полиметилфенилсилоксана (60,8 части), ди-2-этилгексилового эфира адипиновой кислоты (25 частей), полиметилметакрилата (1 часть) и 4-*трет*-бутил-2-фенилфенола (0,2 части). Смесь этих компонентов нагревают при перемешивании примерно до 205°. В горячую жидкую основу добавляют 13 частей стеарата лития и перемешивают полученную смесь до образования прозрачного раствора. Затем смазку быстро охлаждают и снова перемешивают для придания ей гладкой структуры.

Несколько отличный от описанного выше метод дает возможность получать смазки с более высоким содержанием силиконовых жидкостей. Мыло перемешивают с силиконовой жидкостью и полученную суспензию

нагревают до температуры сольватации, которая лежит между 120 и 205°. Затем к раствору добавляют жидкий сложный диэфир в количестве, необходимом для растворения мыла и полного просветления раствора. При резком охлаждении раствора образуется консистентная смазка, содержащая в основном силиконовую жидкость.

Меркер и сотрудники [63] исследовали ряд смазок, полученных загущением смесей силиконовых жидкостей и сложных диэфиров литиевыми мылами. Эти смазки были приготовлены на установке непрерывного действия, изображенной на рис. 43. Полученные смазки существенно различались по составу; в частности, отношение сложных диэфиров и силиконов изменялось от 2 : 1 до 1 : 2.

Хейн и сотрудники [45, 50] описали новый метод производства литиевых консистентных смазок. В связи с тем, что силиконовые жидкости не смешиваются с литиевыми мылами, эти исследователи предлагают вводить в них мыла, предварительно диспергированные в летучей жидкости. После испарения летучих компонентов остающееся мыло загущает силиконовые жидкости. Ниже рассматриваются некоторые варианты такой технологии производства смазок.

В одном случае две части стеарата лития диспергируют в 100 частях лигроина с температурой вспышки 40° при подогреве до 150°. К полученному густому гелю при перемешивании добавляют 22 части фенилсиликоновой жидкости. Для удаления растворителя смесь выдерживают при температуре 95—120° под давлением 10 *мм* рт. ст. Приготовленная таким образом стабильная консистентная смазка содержит 9% мыла и имеет очень гладкую структуру.

В другом случае шесть частей стеарата лития и 45 частей петролейного эфира в течение 30 мин. нагревают в автоклаве при 120° и давлении 14 *кГ/см²*. Туда же добавляют 24 части диметилсиликоновой жидкости и при той же температуре и давлении перемешивают содержимое автоклава в течение 20 мин.

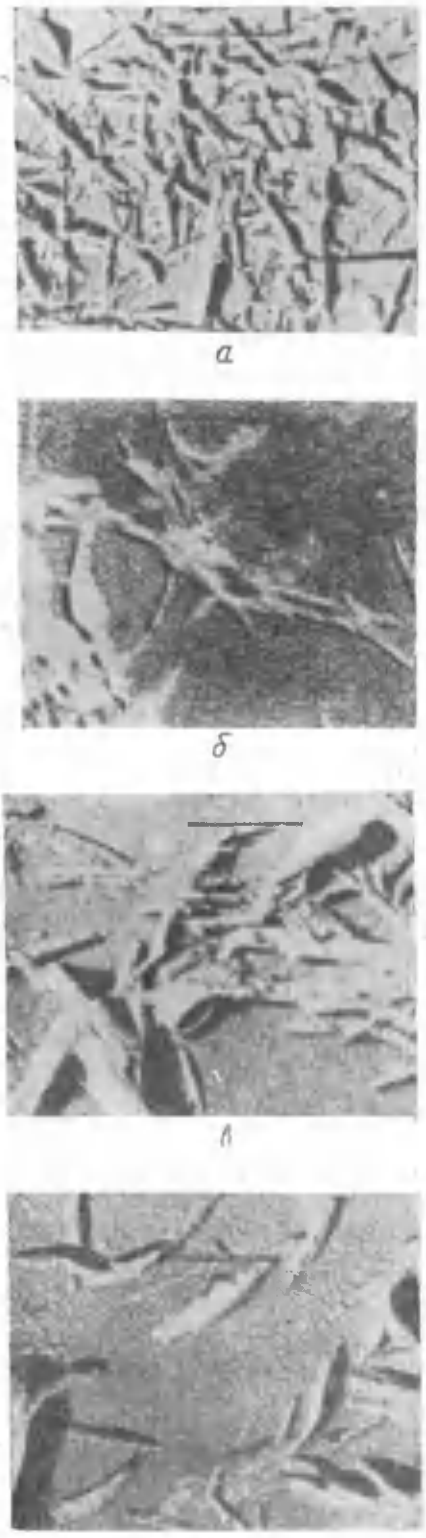


Рис. 104. Электронмикрофотографии структуры консистентных смазок, полученных загущением стеаратом лития различных масел.

а — маловязкое минеральное масло; *б* — сложные диэфиры; *в* — силиконовое масло; *г* — смесь силиконового масла и сложных диэфиров.

После этого давление сбрасывают и автоклав быстро охлаждают. Приготовленная смазка, содержащая 20% мыла, имеет гладкую однородную текстуру.

Согласно третьему варианту этого метода три части стеарата лития и 35 частей дезодорированного керосина смешивают и нагревают до 120°. К образующемуся густому гелю добавляют 24 части смеси диметил- и дифенилсиликоновых жидкостей (1 : 1). После перемешивания и гомогенизации смазку выливают на мелкие противни и выдерживают на них при 65° до окончания испарения растворителя и завершения образования структуры консистентной смазки.

Меркер и сотрудники [63] утверждают, что первые товарные силиконовые консистентные смазки, загущенные мылами, были получены таким образом. Особенности применения и свойства таких смазок рассмотрены Каупи с сотрудниками [53, 54] и Кюри [26].

Броунинг [20] предлагает свой метод получения литиевых консистентных смазок на основе силиконовых жидкостей. Этот метод заключается в экстрагировании масла из системы литиевое мыло — масло с последующей заменой растворителя силиконовой жидкостью. Для этого расплав мыла в масле охлаждают в статических условиях. Образующаяся при этом прочная мыльная структура не разрушается даже при воздействии таких растворителей, как гексан. После удаления масла смазка обрабатывается силиконовой жидкостью, взятой в количестве, равном количеству экстрагированного масла. После испарения растворителя получаются силиконовые консистентные смазки, имеющие такую же консистенцию, что и исходные смазки.

По данным Кюри [27], для загущения силиконовых жидкостей могут применяться литиевые соли алициклических замещенных жирных кислот с длиной цепи от C_2 до C_6, например, циклогексилуксусной кислоты, бутилциклогексилуксусной кислоты, 2-циклогексенкапроновой кислоты. Эти соли можно получать в процессе производства смазок [27]. Смесь силиконовой жидкости и соответствующей соли подогревают примерно до 200°, охлаждают и перетирают. Температура плавления таких смазок превышает 260°. Свойства образцов смазки, выдержанных в течение 24 час. при 95°, практически не изменяются. Кроме того, эти смазки имеют хорошую коллоидную стабильность.

Миллет [66] описывает свойства трех консистентных смазок, полученных путем загущения полиалкиленгликолевых жидкостей литиевым мылом, однако не указывает способов их приготовления.

Стерман [96] установил, что некоторые производные полигликолей, в первую очередь триэтилен- и тетраэтиленгликолевые сложные эфиры ди-2-этилмасляной кислоты и ди-2-этилгексановой кислоты, могут быть загущены различными мылами. Наиболее удобно использовать для этих целей оксистеарат лития, взятый в количестве от 5 до 25%. Несомненно, что при получении высококачественных смазок на основе этих смесей важное значение имеет способ их охлаждения.

Установлено, что литиевые мыла могут быть использованы для загущения и других синтетических смазочных жидкостей, однако большинство смазок, рассматриваемых ниже, не получили практического применения.

Ирл [32] указывает, что при загущении хлорированного дифенила или окиси дифенила примерно 18% литиевого мыла получается превосходная канатная смазка.

Морган [70] рекомендует использовать для получения пластичных литиевых смазок ряд сложных эфиров. Так, например, он применял метиловый, этиловый, пропиловый, бутиловый, изоамиловый или бензиловый эфиры бензойной кислоты, загущенные 5—15% литиевого мыла. Иногда названные сложные эфиры использовались в смеси с другими сложными эфирами: трибутиловым эфиром фосфорной кислоты, этиловым эфиром щавелевой кислоты, этиловым эфиром молочной кислоты, дибутиловым эфиром фталевой кислоты. В других случаях Морган [73] применял для

производства литиевых консистентных смазок ацетилированный алкилэфир рицинолевой кислоты, алкилэфир молочной кислоты, алкилэфир бензойной кислоты или диалкилэфир щавелевой кислоты. Имеются указания об изготовлении литиевых смазок на дибутиловом эфире фталевой кислоты [71]. В другом случае [72] для получения литиевой смазки был использован нормальный гексиловый эфир. Следует указать, что вязкость всех этих консистентных смазок в достаточно широком диапазоне температур изменяется незначительно.

Уайт и сотрудники [102] для получения литиевых консистентных смазок использовали сложные эфиры диокситиокислот. Текстура и консистенция этих смазок сохраняется неизменной в весьма широком диапазоне температур.

Баткоск [24] указывает на возможность использования для производства литиевых консистентных смазок смесей трикрезил-, трифенил- и трибутилфосфатов или трифенилфосфита с маловязким минеральным маслом при соотношении компонентов от 1 : 9 до 1 : 1.

14. СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ЛИТИЕВЫХ СМАЗОК

Литиевые консистентные смазки делятся на две основные группы. К первой относятся литиевые смазки, удовлетворяющие требованиям государственных спецификаций, а ко второй — товарные смазки, используемые для индустриальных механизмов, транспортных и сельскохозяйственных машин.

В государственных спецификациях термин «литиевая смазка» не употребляется. Эти спецификации обычно не регламентируют состав консистентных смазок, требуя лишь, чтобы смазки представляли собой гладкие однородные системы, получаемые в результате загущения смазочных жидкостей (в старых спецификациях — нефтяных масел) любым загустителем. Тем не менее следующие консистентные смазки, удовлетворяющие требованиям спецификаций, готовят, как правило, на литиевых мылах: AN-G-3a (низкотемпературная авиационная консистентная смазка); AN-G-10 (низкотемпературная противозадирная, авиационная консистентная смазка); AN-G-25 (низко- и высокотемпературная авиационная консистентная смазка); AXS781 (артиллерийская консистентная смазка, предназначенная для применения при температурах выше 0°); AXS 1169 (низкотемпературная артиллерийская консистентная смазка); 14-G-10 (смазка для подшипников артиллерийских установок военно-морских кораблей) и 2-134 (приборная консистентная смазка).

Большое количество смазок, соответствующих требованиям некоторых объединенных спецификаций, например, MIL-G-3278 (объединяющая AN-G-25 и 2-134) и MIL-G-10924 (объединяющая AXS781 и AXS1169), также готовят на литиевых мылах.

Литиевые мыла являются ценными компонентами для приготовления высококачественных смазок. При правильном подборе компонентов и технологии производства получаемые смазки отличаются хорошей водоупорностью, удовлетворительными свойствами при высоких температурах; легко могут быть приготовлены также литиевые смазки с хорошими свойствами при низких температурах, с высокой антиокислительной и механической стабильностью.

Для производства литиевых смазок необходимо использовать высококачественные масла. Смазки, соответствующие требованиям указанных выше спецификаций, полностью или частично вырабатывают на синтетических жидкостях. Это обстоятельство учитывается спецификацией MIL-G-3278, в которой указывается: «В качестве масляного компонента могут быть использованы некоторые сложные диэфиры, содержащие 6—10 углеродных атомов на молекулу». Наряду с этим для получения высококачественных

смазок, отвечающих требованиям спецификаций, применяют и другие синтетические жидкости.

Ниже приводится краткий обзор основных требований к качеству смазок, вырабатываемых по государственным спецификациям, и методы их испытаний. Более подробные сведения об этих испытаниях приведены в гл. 21. По современным взглядам оценка качества смазок должна базироваться не на определении их химического состава, а на методах, характеризующих их поведение в эксплуатационных условиях.

Температура каплепадения консистентных смазок характеризует температуру, при которой смазка становится достаточно жидкой и начинает вытекать из узлов трения, однако она не отражает структурных изменений, происходящих при более низких температурах. В некоторых спецификациях указывается, что температура каплепадения смазок должна быть не ниже 150° (MIL-G-16908) или 165° (MIL-G-3278). Температура каплепадения большинства литиевых консистентных смазок превышает 150°.

Более надежно оценивать свойства литиевых консистентных смазок при высоких температурах по результатам стендовых испытаний. Поэтому некоторые технические условия (MIL-G-10924) требуют, чтобы смазка сохраняла работоспособность при испытаниях в подшипниках колес (по методу AXS-1574) при температуре 105° в течение 6 час. Другие спецификации (MIL-G-3278) предусматривают 1000-часовое испытание смазки в шарикоподшипнике, вращающемся со скоростью 10 000 *об/мин* при температуре 120°.

С целью определения пригодности смазок для применения при низких температурах (до —55°) применяют два метода. В одном случае (MIL-G-3278) замеряют крутящий момент, требующийся для проворачивания охлажденного подшипника, заполненного смазкой. Чаще для оценки качества смазки измеряют время одного оборота подшипника под действием определенного крутящего момента. Иногда регламентируется максимально допустимая эффективная вязкость смазки при низкой температуре (MIL-G-10924). Одной из причин, обусловливающих хорошие низкотемпературные свойства литиевых консистентных смазок, является то, что при применении соответствующих смазочных жидкостей они имеют весьма гладкую неволокнистую текстуру.

Для измерения водоупорности консистентных смазок предложен ряд методов испытаний, однако ни один из них не был признан годным для оценки смазок, используемых в различных условиях эксплуатации. Один из методов испытания водоупорности заключается в определении потерь смазки из открытого шарикоподшипника, набитого консистентной смазкой и работающего в течение 1 часа при подаче струи воды на подшипник (MIL-G-3278). Эта же спецификация требует, чтобы при кипячении небольшого количества смазки в течение 10 сек. не происходило помутнения воды. Согласно требованиям другой спецификации (MIL-G-16908) измеренное количество воды в строго регламентируемых условиях смешивают с консистентной смазкой. Поглощение воды не должно превышать 50% от веса смазки. Наконец, метод испытания, предусмотренный спецификацией MIL-G-10924 Am.2, состоит в замешивании 10% воды в консистентную смазку и 100 000-кратном перемешивании смеси в стандартной мешалке от пенетрометра. При этом пенетрация смазки не должна увеличиваться более чем на 70 единиц.

При приемке новых типов смазок к ним часто предъявляются более жесткие требования, чем при текущем контроле их качества. Так, по спецификации MIL-G-3278 при приемочных испытаниях смазок на окисляемость в бомбе допускается снижение давления за 500 час. на 1,75 *кГ/см²*, а при контроле качества товарных смазок допустимое падение давления равняется 0,35 *кГ/см²* за 100 час. Требованиями к качеству смазки по окисляемости в бомбе (спецификация MIL-G-10924, Am.2) предусмотрено, что при приемочных испытаниях падение давления не должно превышать

0,35 *кГ/см²* за 100 час. в течение 400 час. При контроле качества товарных образцов смазок предусмотрено испытание лишь в течение 100 час.

Механическая стабильность литиевых консистентных смазок обычно невысока. Однако качество их в этом отношении может быть улучшено при правильном выборе состава и способа приготовления смазок. Большинство государственных спецификаций не предусматривает требований к механической стабильности смазок. Лишь в спецификации MIL-G-10924, Am.2 предусматривается оценка механической стабильности консистентных смазок путем проведения 100-часового испытания смазки в усовершенствованном роликовом приборе «Шелл» при 65°. После испытания пенетрация смазки не должна увеличиться более чем на 75 единиц.

Мыльная структура обычных литиевых консистентных смазок обеспечивает их удовлетворительную коллоидную стабильность. Однако нельзя гарантировать, что все литиевые смазки будут удовлетворять соответствующим требованиям государственных спецификаций. Большинство спецификаций предусматривает оценку коллоидной стабильности посредством определения количества масла, выделяющегося из смазок, помещенных в конические воронки, изготовленные из проволоки или перфорированной жести. Воронки со смазкой выдерживают при повышенной температуре в термостате.

Некоторые другие требования, регламентирусмые государственными спецификациями, например, низкая испаряемость, стойкость смазок к соленой воде, низкое содержание механических примесей и т. д., не связаны со специфическими свойствами литиевого мыла и поэтому в этой главе не рассматриваются.

Многие товарные литиевые консистентные смазки используются в качестве многофункциональных смазочных материлов. Это означает, что для обеспечения работы узлов трения шасси, подшипников колес, водяных помп и карданных шарниров достаточно применять одну консистентную смазку. Применение универсальных смазок снижает капитальные затраты на хранилища для смазок, заправочное оборудование и т. п., устраняет возможность применения смазки не по назначению и снижает время, требующееся для обслуживания машины.

Литиевые консистентные смазки, приготовленные должным образом, могут быть использованы в качестве универсальных смазок, потому что они обладают высокой механической стабильностью, хорошей водоупорностью, достаточной химической стабильностью и удовлетворительными реологическими свойствами. Обычные многофункциональные литиевые смазки имеют пенетрацию после перемешивания в пределах 265÷295, температуру каплепадения выше 175°. Они готовятся на маслах вязкостью от 110 до 175 *сст* при 37,8° и представляют собой гладкие, пластичные, прозрачные смазки. Литиевые смазки используют в подшипниках качения, многие из которых заполняются смазочными материалами однократно только при выпуске с заводов; они пригодны для большинства узлов трения сельскохозяйственных машин. Одна крупная корпорация, объединяющая до 30 заводов, рекомендует применять литиевые смазки в качестве универсальных консистентных смазок.

Ниже приводится краткая характеристика таких смазок. Универсальная (единая) консистентная смазка предназначена для применения в подшипниках скольжения и качения, а также для смазывания узлов трения шасси автомобилей в самых разных условиях эксплуатации. Эта смазка не должна вызывать коррозии металлических и других деталей, с которыми она соприкасается при эксплуатации. Смазка должна снижать износы трущихся частей механизмов. Указывается также, что универсальная консистентная смазка должна быть не растворимой в воде и обладать хорошей стабильностью как при высоких, так и при низких температурах. Пенетрация смазки должна лежать в пределах 265÷295. Вымываемость консистентной смазки при испытании в воде, нагретой до 60—65°, по методу 14-L-5

Военно-морского флота США не должна превышать 2,5%.

Увеличение пенетрации смазки после 60- и 10 000-кратного перемешивания в мешалке пенетрометра не должна превышать 25%; в случае уменьшения пенетрации эта разница не должна превышать 10%. Максимальная величина микропенетрации после разрушения смазки в роликовом приборе «Шелл» не должна превышать 80 пунктов или не должна отличаться больше чем на 80% от исходного ее значения. Уменьшение пенетрации после разрушения смазки в приборе «Шелл» не должно превышать 10%. Температура каплепадения универсальной консистентной смазки должна быть не ниже 175°.

На основании исследований Брофи и сотрудников [18] можно судить о возможности применения литиевых консистентных смазок в условиях повышенных температур. Эти исследования связаны с разработкой высоко-

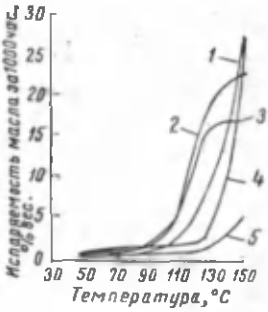


Рис. 105. Зависимость испаряемости типичных консистентных смазок, приготовленных на синтетических маслах, от температуры [17].

1 — полисилоксан — сложный диэфир; *2* — сложный диэфир; *3* — высоковязкое нефтяное масло; *4* — полиалкиленгликоль; *5* — полисилоксан.

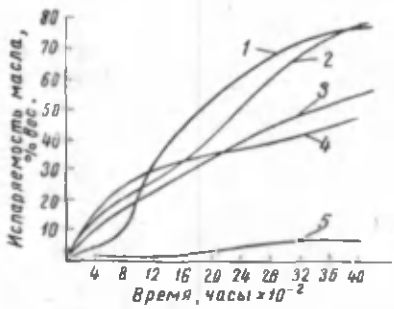


Рис. 106. Кинетика испарения синтетических масел из консистентных смазок при 150° [17].

1 — полиалкиленгликоль; *2* — сложный диэфир; *3* — высоковязкое нефтяное масло; *4* — полисилоксан — сложный диэфир; *5* — полисилоксан.

температурных консистентных смазок для шарикоподшипников электромоторов. В результате исследований было установлено, что для обеспечения работы подшипников электромоторов при температурах до 150° при сроке смены смазки, равном 4000 час., могут быть использованы литиевые консистентные смазки, приготовленные на базе силиконовых жидкостей.

Бузер и сотрудники [17] изучали литиевые и другие консистентные смазки, изготовленные на синтетических жидкостях. Следует отметить, что ввиду широкого распространения для загущения синтетических жидкостей литиевых мыл целесообразно именно в этой главе более подробно рассмотреть особенности свойств консистентных смазок, изготовляемых на таких жидкостях.

Консистентные смазки, приготовленные на силиконовых маслах, отличаются низкой испаряемостью, как это показано на рис. 105 и 106. В частности, благодаря этому такие смазки могут применяться при температурах до 150°.

Данные о свойствах сложных диэфиров, нефтяных масел или полиалкиленгликолей, использованных для получения испытанных смазок, отсутствуют. Можно, однако, предполагать, что по вязкости они соответствуют обычно применяемым при производстве смазок маслам.

Данные по выделению масла из консистентных смазок, выдерживавшихся при различных температурах в течение 1000 час., приведены на рис. 107. К сожалению, сведения о содержании модификаторов структуры в этих смазках отсутствуют. Отсутствуют также материалы, касающиеся способов приготовления таких смазок. Если испытанные консистентные смазки подобны смазкам, разработанным Брофи и сотрудниками [18], то они

содержат от 20,6 до 24,6% литиевого мыла, что само по себе обусловливает их высокую коллоидную стабильность.

Бузер и сотрудники [17] классифицируют испытанные ими консистентные смазки по сопротивлению вращению подшипников, заполненных смазками при низких температурах (рис. 108). Следует помнить, что свойства загустителя имеют в этом случае очень небольшое значение. Необходимо иметь в виду, что некоторые нефтепродукты, в том числе отличающиеся низкой испаряемостью, также пригодны для получения смазок с хорошими низкотемпературными свойствами.

Названные выше авторы исследовали также работоспособность синтетических консистентных смазок при высоких температурах [17]. Резуль-

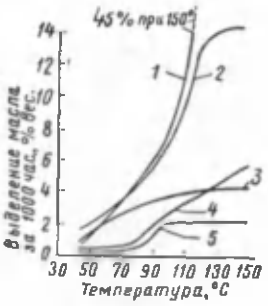


Рис. 107. Зависимость коллоидной стабильности типичных консистентных смазок на синтетических маслах от температуры [17].

1 — высоковязкое нефтяное масло; *2* — сложный диэфир; *3* — полисилоксан — сложный диэфир; *4* — полисилоксан; *5* — полиалкиленгликоль.

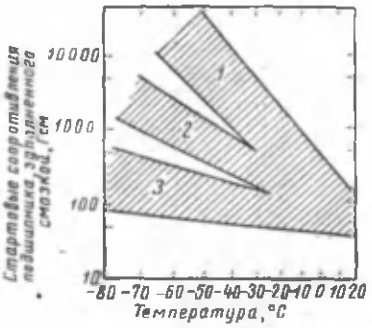


Рис. 108. Классификация низкотемпературных консистентных смазок по сопротивлению запуску подшипников качения.

1 — нефтяные масла и высоковязкие силиконовые масла; *2* — сложные диэфиры; *3* — маловязкие силиконовые масла.

Таблица 71

Работоспособность литиевых смазок для шарикоподшипников при высоких температурах [17]

Смазка	Средняя продолжительность работы, часы
На нефтяных маслах:	
наилучшая } (из 22 образцов смазок)	850
наихудшая }	100
На силиконовых жидкостях:	
маловязкое фенилсиликоновое масло	3800
фенилсиликоновое масло средней вязкости	1900
То же	1700
»	580
На сложных эфирах:	
двухосновный сложный эфир	510
многоосновный сложный эфир	1000
На силиконовых маслах и сложных диэфирах	680
На полигликолевых жидкостях	180

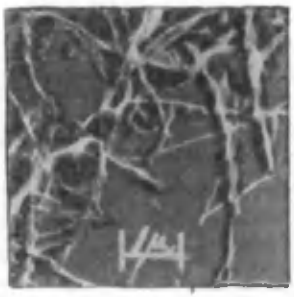
Примечание. Условия испытания: открытый подшипник качения № 306, заполненный смазкой; скорость вращения 3600 об/мин, радиальная нагрузка 72,5 кГ, температура 150°.

таты, приведенные в табл. 71, показывают, что наиболее пригодны для использования при 150° литиевые смазки, изготовленные на силиконовых жидкостях. Основными требованиями, предъявляемыми к смазкам, работоспособным при высокой температуре, являются низкая испаряемость жидкого компонента, хорошие антиокислительные свойства масла и мыла и удовлетворительная коллоидная стабильность консистентной смазки, обеспечивающая медленное, равномерное отделение смазочной жидкости из смазки при ее работе в подшипнике.

Таблица 72

Свойства литиевых смазок на синтетических маслах

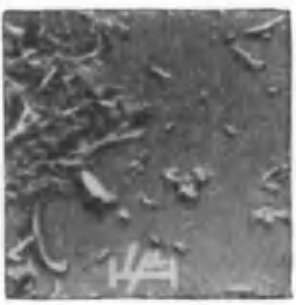
Синтетическое масло (Загущаемая жидкость)	Максимальная температура при испытании смазки в течение 1000 час. (шарикоподшипник № 306), °С	Температура, соответствующая сопротивлению вращению, равному 1000 *Гсм* (шарикоподшипник № 204), °С	Износ шестерен при испытании по методу Военно-морского флота (нагрузка 4,5 *кГ*), *мг*/1000 *циклов*	Примерная цена за 1 *кг*, доллары
Силиконовое	170	—35	Не выдерживает	14,3
Сложный многоосновный эфир	150	—50	1,8	4,4
Силиконовое и двухосновный сложный эфир	140	Ниже —80	Не выдерживает	14,3
Двухосновный сложный эфир	130	—60	0,8	4,4
Полигликолевое . . .	115	—35	8,2	3,85
Нефтяное	115	—30	2,8	0,44



а



б



в

В табл. 72 показаны свойства синтетических консистентных смазок и смазки на нефтяном масле. В этой же таблице, составленной Бузером и сотрудниками [17], приведены результаты испытаний консистентных смазок различных типов на износ шестерен по методу Военно-морского флота.

Разрушение структурного каркаса консистентных смазок при механическом воздействии, по-видимому, не зависит от природы входящей в состав смазки смазочной жидкости. Броун и сотрудники [19] различными способами разрушали литиевые консистентные смазки. Изменения характера структуры некоторых смазок после такой обработки показаны на рис. 109, *а*, *б*, *в*. После 100 000-кратного перемешивания в мешалке от пенетрометра (см. рис. 109, *а*) некоторые мыльные волокна раскручиваются; можно отметить также частичное разрушение длинных волокон. Обломки волокон в этом случае имеют резко оборванные края, что свидетельствует о механическом разрыве волокон. После 48-часовых испытаний в роликовом приборе «Шелл» длина мыльных волокон уменьшилась больше чем вдвое (см. рис. 109, *б*). При испытании небольшого количества смазки в приборе «Шелл» через 79 час. (см. рис. 109, *в*) можно видеть много мелких частичек мыла. Длина уцелевших волокон при этом уменьшается примерно в 2 раза.

Рис. 109. Электронномикрофотография структуры литиевой смазки.

а — после 100 000-кратного перемешивания в мешалке от пенетрометра; *б* — после 48-часового разрушения в роликовом приборе «Шелл»; *в* — после 79-часового разрушения в роликовом приборе «Шелл».

Заканчивая рассмотрение свойств и применения литиевых смазок, следует указать, что термин «литиевые консистентные смазки» не во всех случаях гарантирует высокое качество этих смазочных материалов.

Некоторые из товарных литиевых смазок не отличаются хорошей механической стабильностью, другие имеют плохую водоупорность. Тем не менее в общем литиевые консистентные смазки по свойствам превосходят все типы консистентных смазок, за исключением, может быть, бариевых.

15. ЛИТИЕВЫЕ СМАЗКИ НА СМЕШАННЫХ МЫЛАХ

Отдельные исследователи применяют для загущения минеральных масел или синтетических жидкостей смеси литиевых и некоторых других мыл. В связи с тем, что гл. 15 специально посвящена консистентным смазкам на смешанных мылах, здесь мы лишь вкратце остановимся на таких смазках.

Следует указать, что далеко не всегда введение незначительных количеств второго мыла преследует цель загущения масла. В этой связи уместно привести цитату из работы Мура и Саарни [67]: «Механизм действия второго мыла, присутствующего в меньшем количестве и играющего роль модификатора структуры смазки, точно не выяснен. По-видимому, его стабилизирующее действие связано с установлением дополнительных координационных связей между мыльными кристаллитами основного и стабилизирующего мыла; благодаря этому скорость разрушения геля при перемешивании замедляется. Дополнительные связи могут иметь как внутрикристаллический, так и межкристаллический характер».

Эти исследователи вводили в смазки от 0,01 до 1% мыла, играющего роль модификатора структуры, приготовленного нейтрализацией некоторых оксикислот литиевыми или другими щелочами. При введении мыльных модификаторов структуры в смазки, загущенные литиевыми мылами оксикислот, их механическая стабильность улучшается.

Трудно сказать, почему в тех или иных случаях к литиевым смазкам добавляют другие мыла. Большинство исследователей, предлагающих вводить в литиевые консистентные смазки мыла других металлов, не объясняет причин их применения. Поскольку литиевые соединения дороже, чем обычные мыла, возможно, что в некоторых случаях учитывается снижение общей стоимости загустителя. Кроме того, введение второго мыла может понижать температуру диспергирования загустителя в масле, что упрощает процесс производства литиевых смазок.

Добавление алюминиевых мыл, по-видимому, улучшает качество литиевых смазок, однако при этом приходится изменять технологию производства смазок. Бакс и сотрудники [9], использовавшие для загущения пенсильванского масла смесь литиевого [11%] и алюминиевого [2,2%] мыл, готовили вначале отдельные суспензии этих мыл в масле. Суспензию алюминиевого мыла, нагретую до 120—150°, и суспензию литиевого мыла, подогретую до 65—95°, смешивали и пропускали через нагревательный змеевик. После подогрева в течение 3 мин. до температуры 220—225° горячую смесь мгновенно охлаждали до температуры ниже 37,8° в холодильнике барабанного типа.

Морвей и сотрудники [81] также применяли добавки небольших количеств алюминиевого мыла к литиевым мылам. При изготовлении смазок по их методу к предварительно обезвоженной масляной суспензии литиевого мыла добавляют масляный раствор алюминиевого мыла. Джорджи [45], однако, предпочитал либо использовать моностеарат алюминия, либо обрабатывать жирные кислоты смесью гидроокиси алюминия и гидроокиси лития в присутствии некоторого количества минерального масла, после чего смесь подогревать до 205°.

По мнению Фрезера [41], наиболее целесообразно смешивать готовые консистентные смазки, загущенные соответственно литиевым и каким-либо

другим мылом. Смазка, приготовленная таким образом и содержавшая 14,2% смеси мыл (10% из которых приходилось на долю алюминиевого мыла), имела температуру каплепадения 195°, пенетрацию после перемешивания 300 и удовлетворительную стабильность при испытании в роликовом приборе «Шелл».

Морган [71, 72, 73, 76, 78] рекомендует несколько рецептур консистентных смазок, содержащих литиевые и алюминиевые мыла. Для производства этих смазок применяют как нефтяные масла, так и синтетические жидкости. Морган и сотрудники [76, 78] установили, что при использовании для производства смазок нефтяных масел алюминиевое мыло, по-видимому, способствует диспергированию литиевых мыл. В состав одной из разработанных ими высокотемпературных консистентных смазок входит 11% стеарата лития, 2,2% стеарата алюминия, 0,5% трибутилфосфита и 86,3% малоочищенного петролатума.

К смесям алюминиевого и литиевого мыл добавляют иногда и другие мыла. Указывалось [78], что в случае необходимости увеличения пенетрации только что описанной смазки в ее состав может быть введено от 1 до 4% свинцового или серебряного мыла. Добавка 2% олеата свинца приводит к увеличению пенетрации смазки на 100 единиц.

Морвей и сотрудники [79] добавляли к смазкам, загущенным смесью литиевого и алюминиевого мыл, в качестве антиокислительной присадки цинковое мыло. Такие смазки могут содержать и другие присадки. Так, например, Морвей и сотрудники [82] разработали канатную смазку с удовлетворительными вязкостными и хорошими антикоррозионными и низкотемпературными свойствами, которая существенно удлиняла срок службы стальных тросов. Эта смазка, приготовленная на минеральном масле нафтенового основания, содержит 13% литиевых мыл жирных кислот гидрированного рыбьего жира, 0,5% стеарата алюминия, 0,5% стеарата цинка и 7,5% осерненного спермацетового масла.

Ирл [35] упоминает, что он, применяя кальциевые или натриевые мыла высших жирных кислот или смеси этих мыл с литиевыми мылами тех же кислот, получал смазки лучшего качества, чем чисто литиевые консистентные смазки. Технология получения этих смазок не описана.

Льен [58] получал коллоидностабильные литиевые консистентные смазки, добавляя к ним от 2 до 10% неомыляемых соединений, остающихся после извлечения синтетических кислот из оксидата, получаемого при окислении нефтепродуктов. Кроме того, он установил, что смешиваемость литиевых мыл с другими компонентами в присутствии небольших количеств мыл других оснований увеличивается. Эффективные результаты могут быть получены при содержании в смазке от 0,5 до 2% стеаратов кальция, натрия, магния и особенно алюминия.

Девис и сотрудники указывают [29], что при загущении смазочных жидкостей смесью стеарата лития и оксистеаратов натрия и лития могут быть получены консистентные смазки, отличающиеся хорошей механической, коллоидной и термической стабильностью. Оптимальные результаты соответствуют соотношению литиевых и натриевого мыла в пределах от 90 : 10 до 95 : 5. При других соотношениях компонентов механическая стабильность смазок при комнатной температуре понижается. В случае отсутствия в смазке натриевого мыла наблюдается ухудшение ее коллоидной стабильности.

В состав литиевых консистентных смазок вводили также мыла некоторых других оснований. Например, Гиссер и сотрудники [46] испытывали две низкотемпературные литиевые смазки, которые содержали железное мыло.

Дреэр и сотрудники [30] исследовали стабильность к окислению литиевых консистентных смазок. В состав одной из смазок, по данным этих авторов, входит 13,8 части стеарата лития, 1,7 части стеарата кальция и 84,5 части минерального масла. После нагрева, охлаждения и перетирки

смеси компонентов к смазке для повышения ее стабильности при эксплуатации добавляют от 1,25 до 4% дибутилдитиокарбамата цинка и от 0,02 до 0,2% либо ализарина, либо оксиантрахинона. Следует отметить отсутствие указаний о роли, которую играет входящий в состав этой смазки стеарат кальция.

Уитней [103] указывает, что при загущении минерального масла литиевыми мылами с добавкой небольшого количества кальциевого мыла можно без специальной механической обработки получить гладкую однородную смазку с достаточно высокой консистенцией. Поскольку при производстве такой смазки исключается стадия перетирания, она может быть более восприимчивой к воде. Технология производства смазки допускает значительные изменения ее состава. В состав одного из образцов такой смазки входит, помимо минерального масла, 12% стеарата лития, 4% стеарата калия и 0,28% свободной жирной кислоты.

16. КОМПЛЕКСНЫЕ МЫЛА КАК ЗАГУСТИТЕЛИ ЛИТИЕВЫХ СМАЗОК

В случае применения при производстве литиевых консистентных смазок смесей органических и некоторых других кислот, рассмотренных в разд. 3 (стр. 313 — 317), образуются комплексные литиевые мыла. По мнению некоторых исследователей, к таким результатам может привести также присутствие в смазке свободных жирных кислот.

В смазках, содержащих в качестве модификаторов структуры мыла или соли, рассмотренные в разд. 5, также образуются комплексные соединения, которые могут играть роль загустителей.

В качестве примера можно указать на смазки, исследованные Баткосом [25]. Им установлено, что при загущении синтетических смазочных жидкостей (в основном сложных диэфиров) добавление небольшого количества некоторых фосфонатов или фосфинатов лития улучшает качество консистентных смазок. Смазка, содержащая 15% стеарата лития, 2% тетрадецилфосфоната лития, 83% ди-(2-этилгексоат) полиэтиленгликоля и получаемая при нагреве смеси этих компонентов до 215° с последующим их охлаждением в котле, на противне или в условиях быстрого снижения температуры, отличается очень высокой механической стабильностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Anon., Chem. Eng. News, 30, 3154 (1952).
2. Ashburn Harry V., Barnett Robert S. and Puryear Oney P. U. S. Pat. 2450219, sept. 28, 1948.
3. Ibid., U. S. Pat. 2450220, sept. 28, 1948.
4. Ibid., U. S. Pat. 2450221, sept. 28, 1948.
5. Ibid., U. S. Pat. 2450222, sept. 28, 1948.
6. Ibid., U. S. Pat. 2508741, may 23, 1950.
7. Auld Col. S. J. M. Inst. Spokesman, 10, No. 10, 9, 1947.
8. Baker Peter J. and Joyner N. T. Paper, NLGI Annual Meeting, 1952.
9. Bax A. R., Kielhorn H. F. and Forney W. E., U. S. Pat. 2406655, aug. 27, 1946.
10. Beerbower Alan and Zimmer John C. U. S. Pat. 2431453, nov. 25, 1947.
11. Beerbower Alan and Morway Arnold J. U. S. Pat. 2434539, jan. 13, 1948.
12. Bell James Alfred. U. S. Pat. 2444720, july 6, 1948.
13. Bondi Arnold A. U. S. Pat. 2475589, july 12, 1949.
14. Bondi Arnold A., U. S. Pat. 2527789, oct. 31, 1950.
15. Bondi A. A., Cravath A. M., Moore R. J. and Peterson W.H. Inst. Spokesman, 13, No. 12, 12—18, 1950.
16. Boner C. J., Inst. Spokesman, 15, No. 1, 7, 1951.
17. Booser E. R., Baker A. E. and Jackson E. G., Inst. Spokesman, 16, No. 9, 8, 1952.
18. Brophy J. E., Larson J., Singleterry C. R. and Zisman W. A. NRL Report 3971, may 28, 1952.
19. Brown John A., Hudson Charles N. and Loring Lewis D. Inst. Spokesman, 15, No. 11, 8, 1952.

20. Browning George V. Inst. Spokesman, 14, No. 1, 10, 1950.
21. Brunstrum L. C. and Liehe H. J. U. S. Pat. 2398173, apr. 9, 1946.
22. Butcosk Richard A. U. S. Pat. 2445936, july 27, 1948.
23. Butcosk Richard A. and White Ernest T. U. S. Pat. 2491441, dec. 13, 1949.
24. Butcosk Richard A. U. S. Pat. 2585321, feb. 12, 1952.
25. Butcosk Richard A. U. S. Pat. 2628949, feb. 17, 1953.
26. Currie C. C. Inst. Spokesman, 14, No. 3, 10, 1950.
27. Currie C. C. U. S. Pat. 2551931, may 8, 1951.
28. Dilworth John P., Eckert George W. and Coppoc William J., U. S. Pat. 2626896, jan. 27, 1953.
29. Davies Raymond Glyn and Noad Reginald Wm. U. S. Pat. 2566793, sept. 4, 1951.
30. Dreher John L. and Carter Crawford F. U. S. Pat. 2614987, oct. 21, 1952.
31. Earle C. E. U. S. Pat. 2274673, march 3, 1942; Reissue 22299, apr. 13, 1943.
32. Ibid., 2274674, march 3, 1942.
33. Ibid., 2274675, march 3, 1942.
34. Ibid., 2274676, march 3, 1942.
35. Ibid., 2293052, aug. 18, 1942.
36. Eckert Geo W., U. S. Pat. 2610946, sept. 16, 1952.
37. Farrington Bruce B. and Leyda Frank A. U. S. Pat. 2504672, apr. 18, 1950.
38. Fisher H. M. and Meyer H. C., Jr., Foote Prints, 19, Nos. 1 & 2,9—12, 1948.
39. Fitzsimmons V. G., Merker R. L. and Zisman W. A. NRL Report 4010, july 31, 1952.
40. Foote Mineral Co., private com., sept. 1, 1944.
41. Fraser Harold M. U. S. Pat. 2397956, apr. 9, 1946.
42. Ibid., 2455892, dec. 7, 1948.
43. Fraser H. M. and Spooner F. W., Inst. Spokesman, 12, No. 9, 8—13, 1948.
44. Gallay Wilfred and Puddington Ira E. Can. J. Research, 22B, 88, 1944.
45. Georgi Carl W. U. S. Pat. 2477296, july 26, 1949.
46. Gisser H. and Meshkov F. A. ASTM Bulletin 140, 57, 1946.
47. Hain G. M., Jones D. T., Merker R. L. and Zisman W. A. Ind. Eng. Chem., 39, 500—6, 1947.
48. Hain G. M. and Stone E. E. Ind. Eng. Chem., 39, 506—7, 1947.
49. Hain George M. and Zisman Wm. A. U. S. Pat. 2446177, aug. 3, 1948.
50. Ibid., 2446580, sept. 21, 1948.
51. Holdstock Norman G. U. S. Pat. 2606153 aug. 5, 1952.
52. Houlton H. G., Miller B. D., Lenton P. A., Taylor J. A. and Adams B. E. Oil and Soap, 21, 258—63, 1944.
53. Kauppi T. A. Inst. Spokesman, 10, No. 5, 1—4, 1946.
54. Kauppi T. A. and Pederson W. Machine Design, 18, No. 7, 109-13, 1946.
55. Kipp E. M. and Bunting J. T., Inst. Spokesman, 13, No. 1, 16, 1949.
56. Knowles Edwin C., Puryear Oney P. and Eckert George W., U. S. Pat. 2600058, june 10, 1952.
57. Lawrence A. S. C. J. Inst. Petroleum Technol., 24, 207—20, 1938.
58. Lien Elvin B. U. S. Pat. 2403104, july 2, 1946.
59. Luckenbach W. F., Jr., and Meyer H. C. Jr., Foote Prints, 17, No. 2, 3—8, 1945; Inst. Spokesman, 10, No. 4, 1946.
60. McCarthy Paul R. U. S. Pat. 2580570, jan. 1, 1952.
61. McLennan Lester W. U. S. Pat. 2417428, march 18, 1947.
62. Merker Robert L. U. S. Pat. 2456642, dec. 12, 1948.
63. Merker R. L. and Zisman William A. Ind. Eng. Chem., 41, 2546—51, 1949.
64. Meyer H. C., Jr., Foote Prints, 16, No. 1, 3—8, 1944.
65. Meyer H. C., Jr., Petroleum Engr. 25, No. 5, C15, 1953.
66. Millett W. H. Ind. Eng. Chem., 42, 2436, 1950.
67. Moore Robert J. and Saarni Walfrid. U. S. Pat. 2614076, oct. 14, 1952.
68. Moore Robert J., U. S. Pat. 2614077, oct. 14, 1952.
69. Ibid., 2614079, oct. 17, 1952.
70. Morgan John D. U. S. Pat. 2351280, june 13, 1944.
71. Ibid., 2362767, nov. 14, 1944.

72. Ibid., 2366042, dec. 26, 1944.
73. Ibid., 2379850, july 3, 1945.
74. Ibid., 2383148, aug. 21, 1945.
75. Ibid., 2390450, dec. 4, 1945.
76. Ibid., 2393797, jan. 29, 1946.
77. Ibid. 2430846, nov. 11, 1947.
78. Morgan John D. and Lowe Russell E. U. S. Pat. 2383148, aug. 21, 1945.
79. Morway Arnold J. and Zimmer John C. U. S. Pat. 2363013, nov. 21, 1944.
80. Ibid., 2417264, march 11, 1947.
81. Ibid., 2451039, oct. 12, 1948.
82. Ibid., 2556289, june 12, 1951.
83. Morway Arnold J., U. S. Pat. 2491054, dec. 13, 1949.
84. Morway Arnold J., Beerbower Alan and Zimmer John C. U. S. Pat. 2497133, feb. 14, 1950.
85. Morway Arnold J. and Mikeska L. A. U. S. Pat. 2586693, feb. 19, 1952.
86. Morway Arnold J. and Howell Wm. C. Jr., U. S. Pat. 2610948 Sept. 16, 1952.
87. Murphy C. M., O'Rear J. G. and Zisman W. A., NRL Report 3995, june 12, 1952.
88. O'Halloran Rosemary and Kolfenbach U. S. Pat. 2588280, march 4, 1952.
89. Puryear Oney P. and Ashburn Harry V. U. S. Pat. 2450254, sept. 28, 1948.
90. Ibid., 2450255, sept. 28, 1948.
91. Ruedrich Paul M. U. S. Pat. 2428340, sept. 30, 1947.
92. Shell Development Co., British Pat. 575544, feb. 22, 1946.
93. Smith Paul V. and Morway Arnold J. U. S. Pat. 2589973, march 18, 1952.
94. Standard Oil Development Co., British Pat. 578,961, july 18, 1946.
95. Ibid., British Pat. 636631.
96. Sterman Samuel. U. S. Pat. 2585182, feb. 12, 1952.
97. Swaminathan V. S., Petroleum Engr., 24, C24, 1952.
98. Teter John W. and Nelson John Walter. U. S. Pat. 2590801, march 25, 1952.
99. Vold Marjorie J. and Vold Robert D. Inst. Spokesman, 13, No. 5, 10—14, 1949.
100. Vold M. J., Hattiangdi G. S. and Vold R. D., Ind. Eng. Chem., 41, 2539—46, 1949.
101. White Ernest T. and Robinson Reuben C., U. S. Pat. 2450321, sept. 28, 1948.
102. White Ellis R. and Harman Denham. U. S. Pat. 2451895, oct. 19, 1948.
103. Whitney William B. U. S. Pat. 2623017, dec. 23, 1952.
104. Woods Harold A. and Plantfeber Jacobus M. U. S. Pat. 2351384, june 13, 1944.
105. Woods Harold A., Yates Wallace J., Klingen Leendert and Barton Robert C. U. S. Pat. 2470965, may 24, 1949.
106. Zimmer John C. and Morway Arnold J. U. S. Pat. 2521438, sept. 5, 1950.
107. Zisman Wm. A. and Hain Geo M., U. S. Pat. 2448567, sept. 7, 1948.

ГЛАВА 11

НАТРИЕВЫЕ КОНСИСТЕНТНЫЕ СМАЗКИ

1. ИСТОРИЯ

Использование для загущения смазочных масел натриевых мыл, несомненно, было связано с необходимостью получить смазки с более высокой температурой плавления, чем у применявшихся ранее кальциевых консистентных смазок. По объему производства натриевые консистентные смазки, по-видимому, занимают второе место после кальциевых.

К положительным свойствам натриевых консистентных смазок относятся высокая температура плавления (обычно выше 150°) и способность удерживаться в тяжелонагруженных узлах трения при высоких температурах. Кроме того, натриевые смазки предотвращают коррозию стальных деталей в присутствии воды.

2. СЫРЬЕ

Для производства натриевых консистентных смазок могут быть использованы почти все животные или растительные жиры. Жировые материалы, содержащие в значительных количествах лауриновую или миристиновую кислоты, например, масло кокосовых орехов, применяют редко. Натриевые смазки можно вырабатывать на основе жирных кислот, однако чаще используют их глицериды. Это объясняется меньшей стоимостью жиров по сравнению с жирными кислотами, а также тем, что отщепляющийся при омылении жиров глицерин стабилизирует структуру натриевых смазок.

По данным Мусселмана [75], для производства натриевых смазок используют в первую очередь технический жир, олеомаргарин, хлопковое и соевое масла. Применяемые животные жиры должны быть по возможности однородны и иметь титр не ниже 42. Содержание свободных жирных кислот может достигать 12%, если это не связано с ухудшением цвета и запаха смазок.

В производстве натриевых консистентных смазок применяют различные товарные сорта каустической соды: жидкую, чешуйчатую и твердую. Твердую каустическую соду обычно называют гидроокисью натрия. Водные растворы каустической соды (гидроокиси натрия) иногда называют щелоком. В этой главе мы будем в основном употреблять термин «каустическая сода», применяемый обычно для наименования товарных продуктов. Каустическая сода поглощает из воздуха CO_2, что ухудшает ее качество, так как образующийся при этом углекислый натрий плохо реагирует с жирами.

В зависимости от условий применения натриевых смазок для получения их используют различные смазочные масла. Смазки на маловязких маслах имеют пониженную коллоидную стабильность. Использование масел с индексом вязкости выше 85 связано с некоторыми технологическими трудностями.

К натриевым смазкам в случае необходимости добавляют присадки, аналогичные используемым для улучшения качества других консистентных смазок.

3. СТРУКТУРА НАТРИЕВЫХ СМАЗОК

Структурный каркас натриевых консистентных смазок, удерживающий в себе смазочное масло, образуется волокнами натриевого мыла. Размеры и характер сцепления этих волокон могут значительно варьироваться. Фаррингтон [23] установил, что длина мыльных волокон в натриевых консистентных смазках, приготовленных на животном жире, изменяется от 500 до 1000 μ, а ширина от 0,1 до 1 μ. В то же время в случае смазок, загущенных стеаратом натрия, длина волокон равняется 1—2 μ, а их ширина 0,1—0,2 μ. Волокна мыла в смазках, полученных на смеси животного жира и стеариновой кислоты, имеют длину 60—80 μ и ширину 0,1—0,5 μ. Существуют также смазки с волокнами промежуточных размеров.

Выбор рецептуры и способов производства, обеспечивающих получение натриевых смазок с постоянной структурой является, по-видимому, наиболее трудной проблемой при производстве натриевых консистентных смазок. Оптимальные размеры волокон определяются составом и необходимыми свойствами смазки. Некоторые исследователи [8] считают, что форма кристаллитов или волокон мыла имеет более важное значение, чем их концентрация или размеры. Эти же авторы считают, что для получения смазок с плотной консистенцией и максимальной механической стабильностью (при данном содержании мыла) необходимо образование мыльных волокон с максимальным отношением длины к диаметру.

Влияние различных факторов на форму и размеры образующихся волокон рассмотрено в связи с процессом производства смазок в следующем разделе.

Появление волокон в натриевых смазках в большинстве случаев не требует полного диспергирования мыла в смазочном масле. Иногда готовят изотропный расплав мыла в масле; при охлаждении расплава образуются кристаллиты мыла.

И в том и в другом случаях модификаторы структуры и присадки влияют как на форму волокон мыла, так и на стабильность структурного каркаса готовой смазки. Модификаторами структуры в натриевых смазках являются вода, глицерин, свободный жир, жирные кислоты и т. д.

Существует мнение, что в натриевых смазках желательно наличие смеси мыльных волокон различных типов. Для получения таких смазок Форд [25] предложил смешивать две натриевые смазки с различной структурой (гелеобразной и волокнистой).

4. ПРОИЗВОДСТВО НАТРИЕВЫХ СМАЗОК

Общие сведения

Производство натриевых консистентных смазок подробно рассмотрено в нескольких следующих разделах. Для приготовления натриевых мыл могут быть использованы открытые котлы или автоклавы. И в том и в другом случаях способ получения мыла определяется составом и свойствами применяемого жира или жирных кислот. Отметим, что в одной работе [43] предлагалось разделить натриевые смазки на две группы: сливаемые из котла при температурах ниже и выше температуры плавления смазки.

Для получения натриевых консистентных смазок иногда применяют готовые мыла. Сведения о непрерывных методах производства натриевых консистентных смазок отсутствуют, тем не менее этот вопрос также подлежит рассмотрению.

Производство натриевых смазок на естественных жирах

Емкость варочного котла при производстве натриевых смазок должна не менее чем в 5 раз превышать объем сырьевых материалов, загружаемых в котел для получения мыльной основы. Необходимость такого соотношения

объемов связана со значительным вспениванием, наблюдающимся при омылении жиров каустической содой.

В варочный котел загружают смесь жира и масла (1 : 1) и необходимое по расчету количество каустической соды. В случае применения сухой каустической соды в котел необходимо добавлять равное ей по весу количество воды.

Для лучшего смешения жира с маслом содержимое котла до введения каустической соды целесообразно разогреть. Типичное соотношение компонентов, загружаемых в котел: 270 *кг* животного жира, 270 *кг* (300 *л*) масла вязкостью 65 *сст* при 37,8°, 41 *кг* 40%-ного раствора каустической соды.

Нагрев и перемешивание содержимого котла начинают сразу же после загрузки в него сырьевых компонентов и продолжают обычно до окончания варки. Омыление жира протекает достаточно быстро — по истечении 1—1,5 часа мыльная основа в котле начинает загустевать. В это время может происходить вспенивание, поскольку вязкая мыльная масса будет препятствовать выходу образующегося пара. На многих заводах для снижения пенообразования в котел вводят антипенные присадки. Мур и Саарни [56] рекомендуют при чрезмерно сильном вспенивании добавлять в качестве антипенных присадок диметилсиликоновые полимеры.

На других заводах пенообразование предпочитают снижать просто прекращением подогрева котла. Интенсивность пенообразования зависит от состава смазки. Одно время варочные котлы оборудовали герметичными колпаками примерно того же диаметра, что и сам котел. Это позволяло, не прекращая подогрева котла и не останавливая варки, допускать выброс пены в колпак.

При получении натриевых смазок на смеси масел различной вязкости для приготовления мыльной основы следует использовать маловязкие масла, что снижает пенообразование.

Полное удаление влаги и прекращение пенообразования до завершения процесса омыления обычно не наблюдаются. Для уменьшения продолжительности вспенивания целесообразно применять концентрированные растворы щелочи или добавлять чешуйчатую каустическую соду в котел с минимальным количеством воды.

К моменту завершения омыления и удаления большей части воды мыльная основа налипает на вал мешалки и приобретает волокнистую текстуру. В связи со слипанием волокон образуется густая масса, которая плохо смешивается со следующими порциями масла. Для раздробления мыльной массы используют мешалки двойного действия или дробильные лопасти, препятствующие движению мыльной массы вместе с мешалкой. Следует отметить, что если время, требующееся для приготовления мыла, занимает только 1,5 часа, то на диспергирование загустевшей мыльной основы требуется 4—5 час.

После впитывания мыльной основой масла перемешивание интенсифицируют, в частности, за счет циркуляционной перекачки содержимого котла. В некоторых случаях для уменьшения консистенции мыльной основы в котел с самого начала вводят повышенное количество масла, однако это связано с увеличением продолжительности омыления.

Перед добавкой к мыльной основе остатка масла ее анализируют на полноту омыления жира и иногда на содержание свободных щелочей и воды. При точной дозировке сырья содержание свободной гидроокиси натрия после завершения омыления должно составлять примерно 0,2—0,3%. Содержание в мыльной основе более 0,4% свободной гидроокиси натрия свидетельствует о том, что приготовление мыла не завершено. В этом случае в котел необходимо добавить около 4 *л* воды, продолжить подогрев и через 30 мин. снова определить концентрацию свободной щелочи. Если испарение из котла воды в первый период омыления происходило слишком быстро, то добавку воды приходится повторить по крайней мере дважды. Содержание в смазке влаги определяют перед введением в нее дополнительного

количества масла (300 *л* применительно к указанной выше рецептуре). В мыльной основе натриевых консистентных смазок, содержащей около 33% мыла, количество влаги должно равняться примерно 0,7%. По достижении такого содержания воды нагрев прекращают и добавляют в котел остаток масла, необходимый для получения смазки нужной консистенции. Следует иметь в виду, что удаление избытка воды из мыльной основы натриевых смазок, содержащей меньше 25% мыла, связано с рядом трудностей. Поэтому для изготовления натриевых консистентных смазок необходимо применять только обезвоженное смазочное масло.

Рассматриваемые здесь натриевые смазки относятся к так называемым волокнистым или губчатым смазкам. Такие смазки используют в разнообразных механизмах, в том числе для смазки подшипников ступиц колес и узлов трения, работающих при высоких температурах. Натриевые смазки могут иметь самую различную консистенцию. Для получения плотных смазок с пенетрацией от 85 до 205 смазку из котла сливают при температурах около 95°. Мягкие сорта в большинстве случаев получают путем слива смазки из котла при температурах ниже 65°.

Длина волокон мыла в натриевой смазке зависит от температуры ее изготовления. Перемешивание смазок на стадии охлаждения приводит к увеличению длины волокон, а слив смазки из котла при температуре порядка 120° — к образованию значительно более коротких волокон. В результате замешивания в плотные смазки на холоду минерального масла получают весьма мягкие смазки с пенетрацией от 310 до 385, характеризующиеся значительной длиной мыльных волокон.

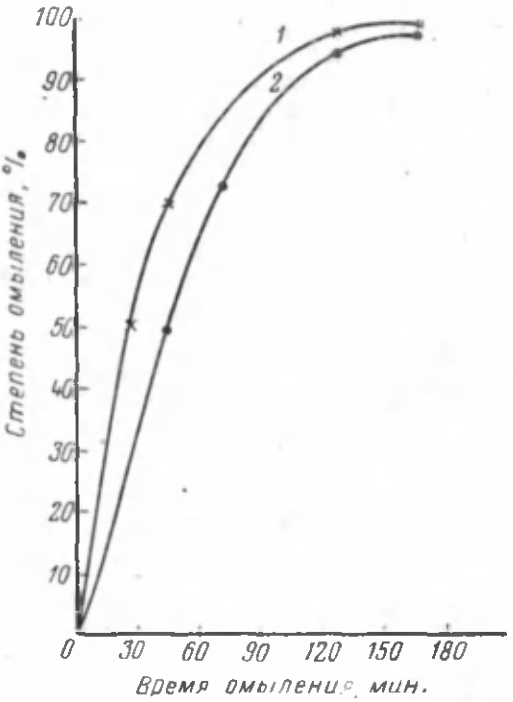


Рис. 110. Кинетика омыления жира в открытом котле.

1 — каустическая сода крепостью 40° Bé; *2* — каустическая сода крепостью 30° Bé.

По данным Маасса [44], натриевые смазки могут готовиться на мылах, полученных омылением животного жира в отсутствии масла. По-видимому, при получении натриевых смазок в этом случае используют мыла, содержащие значительное количество воды, остающейся в них после омыления. Обводненные натриевые мыла достаточно легко смешиваются с маслом. Чрезвычайно важно добиться завершения процесса омыления жира в течение минимального времени, при максимальной экономии топлива. Для проведения омыления применяют разнообразное оборудование. На основании глубокого изучения этого процесса необходимо уметь выбрать наиболее рациональный технологический режим омыления, соответствующий используемому оборудованию и рецептуре смазки.

На одном заводе для изучения кинетики омыления из варочного котла через каждые 15 мин. отбирали пробы натриевого мыла и определяли степень омыления жира. Прежде всего было изучено влияние на процесс омыления концентрации раствора каустической соды. Как видно из рис. 110, применение концентрированного раствора каустической соды в первый период способствует ускорению омыления. Однако время, затрачиваемое на 98%-ное омыление жира, практически не зависит от крепости раствора

щелочи. Следует отметить, что при использовании более слабых растворов стабильность структуры смазок увеличивается.

Существенно сказывается на процессе омыления скорость подъема температуры в котле. При быстром нагреве реакционной массы омыление вначале ускоряется, однако в последующем скорость реакции убывает. Оптимальный температурный режим соответствует повышению температуры в котле до 115° в течение 1 часа и поддержанию температуры на этом уровне в течение 2 час. При этом достигается максимальная полнота омыления жира. В результате проведенной работы было установлено, что для улучшения условий процесса омыления необходима влага. Технология омыления жиров на одном из заводов заключается в следующем. 180 *кг* жира и 380 *л* маловязкого масла загружают в котел и нагревают до 50°. После этого в котел при слабом перемешивании заливают 120 *кг* раствора каустической соды крепостью 30° Bé. Котел нагревают так, чтобы до начала кипения реакционной массы прошло около 1 часа. Содержимое котла выдерживают при температуре 115° в течение 2 час. За это время мыльная основа загустевает и собирается в плотную массу вокруг центрального вала мешалки. Полное удаление из мыльной основы воды занимает 1 час. Время, требующееся для диспергирования мыльной основы, составляет обычно около 2,5 часа. Общее время, затрачиваемое на приготовление и диспергирование мыла, равняется 7,5—8 час.

На другом заводе в варочный котел перед концом смены загружают 360 *кг* животного жира, 380 *л* масла и 160 *кг* раствора каустической соды крепостью 40° Bé. После кратковременного перемешивания при температуре 52—57° смесь сырьевых компонентов оставляют в котле на ночь. В течение ночи жиры частично омыляются. Завершают омыление жира обычным способом при перемешивании и подогреве содержимого котла.

На одном из заводов было установлено, что для полного омыления жира при 10%-ном избытке каустической соды требуется по крайней мере 4 часа. После завершения омыления жира избыток гидроокиси натрия может быть нейтрализован путем введения жирных кислот. Полученные таким способом консистентные смазки имеют щелочную или нейтральную реакцию.

Существует несколько технологических схем производства натриевых консистентных смазок в открытых котлах. Рассмотренные выше варианты процесса варки предполагают применение котлов с паровой рубашкой, в которых, как правило, осуществляется весь процесс производства смазки. Для производства мягких консистентных смазок допустимо в особой необогреваемой емкости разбавлять при перемешивании более концентрированные плотные смазки минеральным маслом. Волокнистые натриевые консистентные смазки на некоторых заводах получают диспергированием в масле готового нейтрального мыла. Диспергируемые мыльные стружки не должны содержать примесей силикатов и фосфатов натрия, а также кальцинированной соды. При изготовлении консистентных смазок этим методом в котел загружают мыльные стружки и минеральное масло (1 : 1). В результате перемешивания, подогрева и обезвоживания образуется мыльная основа. Дальнейший процесс производства смазки проводят по обычной схеме.

Применение готовых мыл позволяет сократить время, затрачиваемое на омыление жиров, и обеспечивает получение более однородных смазок за счет исключения возможности неполного омыления жира или колебаний титра используемых жировых материалов.

Производство натриевых смазок в котлах с огневым подогревом

Натриевые консистентные смазки могут изготовляться также в котлах, обогреваемых за счет сжигания газа, нефти или даже кокса. Использование огневого обогрева дает возможность повысить температуру варки, что

способствует лучшему завершению омыления. Во многих случаях температура, требуемая для изготовления натриевых смазок, вполне обеспечивается в котлах с паровым обогревом. Поэтому мы рассмотрим применение котлов с огневым обогревом только в тех случаях, когда необходимы необычно высокие температуры варки.

Для получения волокнистых натриевых смазок в варочный котел загружают равные количества животного жира и маловязкого масла. Смесь компонентов подогревают до 50°, затем добавляют 30%-ный раствор каустической соды в количестве, эквивалентном 15,5% жира, и температуру повышают до 120°. По завершении процесса омыления жира мыльную основу нагревают до 205° и прибавляют к ней остаток масла. Подогрев прекращают, однако перемешивание продолжается. После охлаждения до 95° смазку направляют на расфасовку.

При повышении температуры до 205° образуется однородный расплав мыла и минерального масла. Кроме того, при такой температуре ускоряется процесс омыления жира. Время, требующееся для диспергирования мыла, также сокращается. В то же время для получения стабильных волокнистых натриевых смазок, как правило, требуется присутствие модификаторов структуры (обычно воды). Выдержанная в течение продолжительного времени при 205° мыльная основа может быть чрезмерно обезвожена.

Если в результате охлаждения мыльной основы образуется гелеобразная масса, разрушающаяся при перемешивании, это указывает на слишком малое содержание в ней воды.

Введение воды в готовую мыльную основу связано с серьезными трудностями. В то же время вода, образующаяся при омылении жира, вызывает иногда серьезные изменения структуры смазки (упрочняет ее и увеличивает волокнистость). При нейтрализации жирных кислот образуется до 6% воды (считая на кислоты). Образующаяся вода используется как модификатор структуры смазки. Следует отметить, что для стабилизации натриевых смазок необходимо от 0,2 до 0,4% воды (считая на смазку). Для приготовления 2250 *кг* смазки в котел при температуре около 120° загружают 45 *кг* жирных кислот. Туда же добавляют 6,8 *кг* чешуйчатой каустической соды и 6,8 *кг* воды. После 20—30-минутного перемешивания начинается процесс образования мыльной структуры смазки.

Другой метод приготовления мыла в котлах с огневым подогревом заключается в следующем. Необходимое количество жира и все минеральное масло нагревают до 205°. Затем прекращают перемешивание и в котел постепенно добавляют раствор каустической соды крепостью от 30 до 40% (можно путем разбрызгивания с помощью черпака вместимостью 0,5—1 *л*). Значительная часть воды испаряется над поверхностью реакционной массы в котле, однако остающегося количества воды, по-видимому, достаточно для ускорения процесса омыления. Испаряющаяся вода обеспечивает некоторое перемешивание содержимого котла. При правильном проведении технологического процесса в котле образуется лишь незначительное количество пены. Нагрев котла осуществляют таким образом, чтобы обеспечить постепенный подъем температуры. В некоторых случаях перед добавлением щелочи температуру в котле поднимают до 230°. После перемешивания смеси компонентов в течение 10—15 мин. ее анализируют на содержание свободных щелочей. По завершении омыления смазку либо охлаждают, перемешивая в котле, либо разливают на противни. При изготовлении, таким образом, смазок для шариковых и роликовых подшипников ингибитор окисления в них добавляют перед разливом смазки на противни. Охлажденную смазку направляют на механическую обработку. Если нужно получить волокнистую смазку, охлаждаемые противни устанавливают на стеллажи.

Иногда для завершения приготовления консистентной смазки требуется проводить охлаждение при перемешивании; в этом случае горячая смазка

может быть слита из котла с огневым подогревом в отдельный котел, оборудованный мешалкой.

Котлы с огневым подогревом применяют также для производства брикетных смазок и некоторых натриевых смазок с гладкой структурой. Поскольку в этом разделе мы рассматриваем только натриевые волокнистые консистентные смазки, описание производства брикетных и гладких смазок приведено несколько позже.

Производство натриевых смазок на жирных кислотах

Волокнистые натриевые консистентные смазки редко вырабатывают на чистых жирных кислотах, но последние часто составляют основную часть жировых материалов, используемых для получения таких смазок. Присутствие глицерина, по данным Олда [3], по-видимому, способствует увеличению размеров волокон мыла в натриевых смазках. Однако при повышенных температурах глицерин размягчает смазки. Поэтому при производстве натриевых консистентных смазок часто применяют смеси жира и жирных кислот.

Ниже приводится типичная рецептура натриевой консистентной смазки для подшипников ступиц колес:

118 *кг* жирных кислот животного жира,
22,7 *кг* животного жира,
21,2 *кг* твердой каустической соды,
265 *л* масла вязкостью 32 *сст* при 37,8°,
380 *л* брайтстока вязкостью 32 *сст* при 98,9°.

Смесь животного жира, жирных кислот и маловязкого масла нагревают в котле до 50°. Затем при перемешивании в виде 35%-ного водного раствора вводят каустическую соду. Следует отметить, что в рассматриваемом случае количество масла, вводимого первоначально в котел, несколько увеличено по сравнению с изготовлением смазок на чистых жирах. Это объясняется тем, что жирные кислоты значительно легче взаимодействуют со щелочью, чем жиры; если скорость реакции не будет замедлена вследствие разбавления маслом, то при этом могут образоваться комки мыла. В дальнейшем процесс изготовления смазок не отличается от обычных процессов варки натриевых смазок на естественных жирах. Отметим, что для полного омыления глицеридов жирных кислот скорость обезвоживания не должна быть слишком высокой.

Рассматриваемая смазка содержит более короткие мыльные волокна, а ее температура каплепадения примерно на 14° выше, чем у смазок, приготовленных на чистых глицеридах жирных кислот. Кроме того, смазка имеет более удовлетворительную характеристику при испытании ее на стенде с подшипниками качения CRC (разд. 17, гл. 21). Эта смазка или ее модификации удовлетворяют требованиям спецификации MIL-G-2108.

Другая натриевая смазка, пригодная для применения в подшипниках ступиц колес автомобилей, имеет следующий состав (в весовых частях) [16]:

животный жир	11,93
жирные кислоты животного жира	6,68
твердая каустическая сода	2,88
минеральное масло	78,51

Животный жир, равное ему по весу количество минерального масла и 40%-ный раствор каустической соды загружают в котел и подогревают при перемешивании до начала омыления. Получается коротковолокнистая мыльная основа с высоким содержанием свободной щелочи (установлено, что оптимальная концентрация мыла в мыльной основе составляет от 40 до 50%). Затем в котел постепенно добавляют масло до тех пор, пока содержание мыла не достигнет 10—25%, а температура в котле не снизится до 105—120°. В этот момент в смазку медленно вводят 6,68 части жирных

кислот. После этого, если надо, смазку дополнительно разбавляют маслом. *Избыточное количество свободной щелочи нейтрализуют в том момент*, когда содержание мыла в мыльной основе будет понижено до 30%. Готовая смазка содержит от 0,25% свободных кислот до 0,1% NaOH.

Хорошие результаты получены при испытании рассмотренной смазки в подшипниках ступиц колес автомобилей при температуре 95° и выше (не наблюдается отделения масла или утечки смазки из подшипника). В процессе длительных испытаний смазка сохраняет коротковолокнистую структуру, в то время как некоторые другие смазки в тех же условиях приобретают длинноволокнистую каучукоподобную текстуру.

Мыльную основу смазки иногда готовят на жирных кислотах. В качестве нейтрализующего агента можно применять стеариновую кислоту. Следует указать, что часть жиров и жирных кислот должна вводиться в котел после завершения стадии омыления.

Бонди [7] использовал для нейтрализации жирных кислот металлический натрий. К смеси стеариновой (360 *г*) и 12-оксистеариновой (120 *г*) кислот, суспендированных в 800 *г* масла (вязкостью 440 *сст* при 37,8°) из нефтей побережья Мексиканского залива, он добавлял 42 *г* металлического натрия, эмульгированного в 100 *г* масла вязкостью 440 *сст* при 37,8°. Реакция завершалась в течение 10 мин. Приготовленная таким образом консистентная смазка имела пенетрацию после перемешивания 244 и обладала нормальными эксплуатационными свойствами. В состав других смазок этого типа входили как жирные кислоты, так и их глицериды. После окончания омыления жировых продуктов некоторые из таких смазок выливали для охлаждения на противни.

Галлей и Пуддингтон [29] описывают процесс омыления жирных кислот безводной каустической содой на установке периодического действия. Для приготовления мыла 10 частей стеариновой кислоты растворяют в 90 частях масла вязкостью 9,3 *сст* при 98,9°. К раствору добавляют необходимое количество суспензии гидроокиси натрия в масле. Смесь при перемешивании нагревают до 60°. Нейтрализация кислоты в этих условиях происходит практически мгновенно. Диспергирование гидроокиси натрия в масле осуществляется за 18 час. в шаровой мельнице.

Консистентные смазки, полученные по методу Галлея и Пуддингтона, обычно содержат короткие мыльные волокна, однако после обработки в коллоидной мельнице текстура смазки становится более волокнистой. Применяя различные жирные кислоты, можно изменить выход смазки (высокий выход смазки равнозначен уменьшению содержания мыла в смазке с данной консистенцией). Использование стеариновой кислоты позволяет увеличить выход смазки, применение олеиновой кислоты дает обратные результаты. Микроскопическое изучение структуры смазок, полученных на стеариновой кислоте, показало, что эти смазки содержат в основном крайне мелкие кристаллиты мыла, в то время как для смазок, полученных на олеиновой кислоте, характерно присутствие относительно крупных мыльных агрегатов.

Производство коротковолокнистых и гладких натриевых смазок

В предыдущих разделах рассмотрены волокнистые или губчатые смазки. Во многих случаях, например, для смазки шарикоподшипников, использование подобных смазок нерационально. В этих узлах трения значительно лучшие результаты дает применение коротковолокнистых или гладких натриевых смазок. Ниже кратко рассмотрена технология их производства.

Согласно Фрезеру [26] к факторам, способствующим получению гладких натриевых консистентных смазок, относятся: применение жирных кислот с высоким титром, снижение содержания влаги, использование маловязких масел; увеличение температуры варки и скорости охлаждения

смазки. Определенное влияние на характер смазки оказывает присутствие модификаторов структуры.

Лиэ [41] для загущения смазочных масел и модификации их структуры применял смесь стеарата и сульфонатов натрия. Компоненты такой смазки были взяты в следующих количествах (в *кг*):

стеариновая кислота однократного прессования	6,1
натриевое мыло нефтяных сульфокислот, растворимых в нефтепродуктах (сульфонат натрия)	1,8
безводная каустическая сода	0,92
масло SAE 50	6,3
масло SAE 10	30,7

При получении смазки стеариновую кислоту, сульфонат натрия и некоторое количество масла, необходимое для получения 50%-ной мыльной основы, загружают в варочный котел. К нагретой до 105—110° смеси постепенно добавляют каустическую соду в виде водного раствора крепостью 48° Bé. До начала загустевания смеси температуру в котле поддерживают на уровне 105—115°, затем ее постепенно повышают до 140—150°. После получения коротковолокнистой, густой и пластичной мыльной основы подогрев прекращают и в мешалку начинают добавлять масло. Температуру до окончания введения всего масла поддерживают на уровне 120°. Когда введение масла закончено, смазку охлаждают с максимально возможной скоростью, подавая воду в рубашку котла. Перемешивание смазки продолжают до тех пор, пока она не приобретет гладкую текстуру.

Полученная таким образом коротковолокнистая консистентная смазка имеет пенетрацию после перемешивания 283 и температуру каплепадения 185°. Процесс варки такой смазки завершают в щелочной среде.

При производстве натриевых консистентных смазок для роликовых подшипников Олд [3] рекомендует применять гидрированные жирные кислоты с иодным числом не выше 20. Дело в том, что непредельные жиры размягчают смазку, понижают температуру кристаллизации мыла, а при умеренных температурах чрезмерно затвердевают и способствуют росту волокон мыла. Кроме того, смазки, получаемые на непредельных жирах, необходимо перемешивать в котле более продолжительное время.

С другой стороны, Баткоск [18] советует применять жирные кислоты с иодными числами 60—170. Он считает, что наиболее предпочтительно использовать кислоты частично гидрированного рыбьего жира. Омыление таких кислот в минеральных маслах нафтенового основания каустической содой проводят при температурах от 80 до 120°. После образования мыла температуру в котле повышают со скоростью не более 2° в минуту до достижения 260—280°. Смазку выдерживают при этой температуре 20—30 мин. За это время непредельные жирные кислоты полимеризуются. При выдержке смазки в течение времени, недостаточного для полимеризации кислот, готовая консистентная смазка размягчается, а ее температура плавления понижается.

После полимеризации целесообразно резко охладить мыльную основу со скоростью не меньше 5,6° в минуту примерно до 150°. При более низких температурах скорость охлаждения, по-видимому, не имеет существенного значения. Из рассмотрения рецептур ряда консистентных смазок этого типа видно, что до 25% жирных кислот обычно приходится на долю стеариновой или 12-оксистеариновой кислоты. Все получаемые смазки имеют щелочную реакцию. Их температуры каплепадения лежат в пределах 220—260° и выше. После перетирания консистентные смазки приобретают маслянистую структуру, сохраняющуюся почти неизменной при высоких температурах.

Консистентная смазка для шариковых и роликовых подшипников [109] может быть получена смешением минерального масла, небольшого количества сульфоната натрия и сурепного масла или жирных кислот, выделенных из этого масла. В эту смесь добавляют раствор гидроокиси натрия в количестве, обеспечивающем незначительный избыток щелочи. Перемеши-

вание и подогрев смеси компонентов продолжают до завершения омыления жиров и обезвоживания мыльной основы, после чего в котел при 250—260° добавляют остаток масла.

На натриевых мылах 12-оксистеариновой кислоты может быть получена прозрачная консистентная смазка, напоминающая по внешнему виду вазелин. Для получения такой смазки [51] 750 *г* жирных кислот, выделенных из гидрированного твердого касторового масла (иодное число 4), растворяют при нагревании в 2 *кг* минерального масла. К этому раствору медленно, также при нагревании, добавляют примерно 180 *г* 50%-ного раствора гидроокиси натрия. После испарения практически всей воды к мыльной основе добавляют 2250 *г* минерального масла и повышают температуру смеси до 200°. С целью быстрого охлаждения расплавленную смазку выливают на металлический лист. Охлажденную смазку перетирают на валках. Температура каплепадения смазки равняется 179°, ее пенетрация 150. Смазка имеет слабощелочную реакцию.

Жирные оксикислоты применяют в производстве консистентных смазок довольно давно [100]. Такие кислоты в чистом виде или в смеси с другими высокомолекулярными жирными кислотами (1 : 1) омыляют в масляной среде растворами гидроокиси натрия.

В состав двух натриевых консистентных смазок [101, 102], приготовляемых на растительных жирах, входят модификаторы структуры. Рецептура первой смазки [101] (в весовых частях):

гидроокись натрия	3
этилкарбитол	11
стеариновая кислота	10,5
касторовое масло	0,4
тунговое масло	0,6
соевое масло	2,6

и соответствующее количество минерального масла. Вторая смазка [102] отличается от описанной тем, что модификатором структуры в ней служат алкилэфиры, например, моноэтиловый эфир диэтиленгликоля.

Морганом и Лове [59] на основе стеарата натрия была получена смазка, отличающаяся гладкой, маслянистой структурой. В состав этой смазки входит приблизительно 10—30% товарного стеарата натрия, 0,5% антиокислительной присадки, например, трибутилфосфита и 90—70% смазочного масла, в том числе не менее 20% очищенного мидконтинентского масла. Смесь сырьевых компонентов нагревают до 290—315°, после чего быстро охлаждают. Полученную смазку авторы характеризуют как водоупорную. При испытании на водоупорность по методу Военно-морского флота (спецификация AN-G-5a) (*см. гл. 21, разд. 22*) поглощение воды составляет примерно 50% от максимально допустимого количества.

Пуриер и Брей [80] утверждают, что при диспергировании в минеральном масле миристата натрия образуется водоупорная маслянистая консистентная смазка с высокой температурой плавления, пригодная для смазки шариковых и роликовых подшипников при температурах, превышающих 150°. Для получения такой смазки жирные кислоты, содержащие не менее 70% (желательно 90%) миристиновой кислоты, загружают в котел. Туда же заливают примерно 50% (к весу кислот) маловязкого парафинового масла и необходимое для нейтрализации кислот количество едкого натра.

После завершения нейтрализации жирных кислот для доведения содержания свободных щелочей в готовой смазке до 0,5—1% добавляют нужное количество раствора гидроокиси натрия. Приготавливают мыло путем нагревания перемешиваемой смеси до 75—90°. Перемешивание и подогрев содержимого котла до 145—160° продолжают в течение не менее 2 час., пока количество воды не снизится по крайней мере до 0,5%. Остаток масла вводят в котел в две ступени. Первую порцию добавляют в тот момент, когда температура в котле станет ниже температуры обезвоживания, но

еще будет превышать 125°. Вторую порцию масла вводят в котел при температуре ниже 125°. Необходимо, чтобы после введения первой порции масла концентрация мыла снизилась по крайней мере до 50%. Готовая смазка содержит от 15 до 25% мыла и имеет температуру каплепадения около 205°.

Получение гладкой натриевой консистентной смазки зачастую зависит от выбора омыляемых материалов. При применении жирных кислот с длиной цепи более C_{18} образуются маслянистые смазки. Используя канифоль или смоляные кислоты, нейтрализуемые гидроокисью натрия, также можно получить гладкие, прозрачные смазки. Следует указать, что мыла смоляных кислот более восприимчивы к воде, чем натриевые мыла предельных жирных кислот. Натриевые мыла жирных кислот, входящих в состав шерстяного жира, так же как и натриевые мыла различных нафтеновых кислот, пригодны для загущения минеральных масел и получения гладких консистентных смазок.

Названные жировые материалы обычно применяют в смеси с жирными кислотами. Как указывалось выше, жирные кислоты в большей степени способствуют получению гладких и прозрачных натриевых смазок, чем их глицериды. Мак Ки и Эккерт [47] для получения безводных гладких натриевых консистентных смазок с обратимой структурой использовали смеси животных или растительных жиров с «Мейтландскими жирными кислотами». «Мейтландские жирные кислоты», по-видимому, относятся к нафтеновым кислотам.

Свенсон [96] применял жировые материалы, содержащие смоляные кислоты. Смесь жировых материалов со всем минеральным маслом нагревали до 120—215°, после чего к ней быстро приливали раствор гидроокиси натрия. Температуру в котле поддерживали на уровне 190—210° до прекращения вспенивания и уменьшения содержания свободных жирных кислот до 0,1—1,5%.

По данным Циммера и Морвея [109], при производстве смазок для шарикоподшипников успешно применяют натриевые мыла сурепного масла. Эти мыла могут быть получены на основе сырого сурепного масла или в результате нейтрализации жирных кислот, извлеченных из сурепного масла. В смазки этого типа обычно добавляют небольшое количество растворимых в масле сульфосоединений, извлеченных из нефти.

Технология приготовления такой смазки заключается в следующем: 20 частей сурепного масла смешивают с 25 частями смазочного масла и 0,5 части растворимого в масле сульфоната натрия. Эту смесь подогревают при перемешивании до 65°, после чего к ней добавляют 4,5 части гидроокиси натрия (в виде 25%-ного водного раствора).

К обезвоженной путем подогрева и непрерывного перемешивания мыльной основе добавляют 75% всего количества масла, необходимого для приготовления смазки. Затем продолжают нагрев котла до достижения температуры 260° и вводят остаток масла. Готовую смазку при перемешивании охлаждают до 95° и при этой температуре сливают из котла. Смазка имеет слабо волокнистую структуру, которая становится более гладкой в процессе хранения смазки в течение нескольких недель на холоду. Готовая консистентная смазка содержит от 0,1 до 1% свободной щелочи. Ее температура каплепадения превышает 205°, пенетрация при 25° после перемешивания равняется 190. Интересно отметить, что пенетрация смазки с изменением температуры от 120 до 205° не изменяется.

Для получения безводной натриевой смазки согласно патенту Джоли и Мак Ки [35] могут применяться продукты окисления парафинового гача, омыляемые гидроокисью натрия. Получающееся мыло используют для загущения смазочных масел.

Морвей и Бирбоуэр [60] приготовили безводную консистентную смазку для шарикоподшипников, загущая смазочное масло натриевым мылом жирной кислоты. В состав смазки эти исследователи вводили пластифици-

рующий агент, представляющий нейтральный нелетучий продукт, получаемый окислением твердого парафина. Концентрация пластификатора не превышает 50% общего количества кислот, используемых для получения мыла.

Мак Леод [51] описывает термически обратимую маслянистую прозрачную натриевую смазку, загущенную смесью водорастворимых солей гуанидина и натриевых солей нефтяных сульфоновых кислот. Смазка, содержащая 2,2% карбоната гуанидина и 10% сульфоната натрия, может быть приготовлена при подогреве смеси масла и сульфоната натрия до 150—175°, добавлении к этой смеси соли гуанидина и последующем охлаждении. Температура каплепадения этой смазки достигает 150°, а пенетрация после перемешивания — 247.

Производство брикетных натриевых смазок

Брикетные консистентные смазки применяются для смазки узлов трения, работающих в условиях высоких температур и больших нагрузок, например, шеек валов машин по производству цемента и бумаги, а также для смазки механизмов паровозов. Консистентные смазки для подшипников гребных валов океанских судов также относятся к группе брикетных. Эти смазки нельзя применять для смазывания подшипников качения. Поэтому в связи с переходом железнодорожного транспорта на тепловозную тягу сфера применения брикетных смазок сузилась.

Брикетные смазки для кулисных и дышловых механизмов паровозов готовят на высоковязких маслах (например, цилиндрстоках); в состав смазок для металлургического оборудования (прокатных станов) обычно входят маловязкие масла. В связи с существенными различиями между этими двумя типами смазок они рассмотрены отдельно.

Патенты США на смазки кулисных механизмов локомотивов в достаточной степени характеризуют развитие этих смазок. Менлей [53] использовал для производства этих смазок животные жиры. Полученные им смазки содержали 10% воды. Технология их изготовления состоит в смешении сырьевых компонентов и расфасовке полученной смеси в тару (деревянные бочки и т. п.). Благодаря высокому содержанию воды омыление жиров завершается в таре. Типичные железнодорожные кулисные смазки этого типа содержали примерно 50% мыла.

Уолкер [106] установил, что при применении стеариновой кислоты можно получить консистентные смазки с меньшим содержанием мыла и более высокой температурой плавления. Поскольку такие смазки готовят в котлах с паровым обогревом при температуре 175°, то почти вся вода испаряется. Брикетные смазки, приготовленные на стеариновой кислоте, имеют волокнистую структуру. Типичный состав такой смазки (в %):

цилиндрстоки	52,5
стеарат натрия	46
свободная щелочь	0,5
вода	1

Ван Ганди и Сканлин [104] установили, что влага оказывает вредное действие на железнодорожные кулисные смазки. Смазки с высоким содержанием влаги в процессе эксплуатации сильно расширяются и выдавливаются из узлов трения. Согласно предложенному авторами способу производства животный жир омыляют до введения в котел отдутого паром цилиндрстока. После введения масла из смазки удаляют почти всю воду. Готовая смазка имеет следующий состав (в %):

натриевое мыло	46
свободная щелочь	0,4
глицерин	4,76
отдутый паром цилиндрсток	48,14
вода	0,4

В процессе производства температуру смазки в течение нескольких часов поддерживают на уровне 230—260°. Температура плавления готовой смазки равняется 230°.

Кауфман [37] путем предварительного подогрева смеси масла и жира добился уменьшения концентрации мыла в брикетных смазках данной консистенции. Смесь жира с цилиндрстоком нагревали до 250° в течение 31 часа. Необходимую продолжительность нагрева определяли по увеличению вязкости смеси. Для предотвращения испарения летучих компонентов варочный котел был оборудован обратным холодильником. Выдержанную при высокой температуре смесь жира и масла обрабатывали каустической содой.

Производство смазок по методу Кауфмана служит хорошим примером получения комплексных мыл из продуктов разложения или окисления жиров и масел. Кауфман [37] указывает: «Истинный характер физических и химических изменений, происходящих при нагревании смеси жиров и масел, не установлен. Очевидно, однако, что при этом образуются некоторые новые соединения, которые придают смазке ценные свойства. Образование этих соединений, по крайней мере частично, может быть результатом окисления горячей смеси. Высказанная гипотеза подтверждается тем, что увеличение вязкости нагреваемой смеси и связанное с этим изменение консистенции готовой смазки ускоряется при продувке смеси воздухом».

Анализ консистентных смазок, полученных по этому способу, указывает на отсутствие в них глицерина. При содержании в смазках от 20,4 до 31,3% мыла их пенетрация лежит в пределах от 37 до 84, а температура плавления равняется 170—195°.

Используя специальный метод омыления жиров, Миллер и Карнс [55] получили плотную, волокнистую железнодорожную кулисную смазку. Стеариновую кислоту и цилиндрсток расплавляют в котле, оборудованном паровой рубашкой. После окончания растворения кислоты в масле примерно при 95° подогрев расплава прекращают и в котел при перемешивании вводят пастообразную каустическую соду. Для приготовления пасты твердую каустическую соду нагревают с небольшим количеством воды. Вскоре после введения в котел каустической соды начинается бурная реакция и температура в котле повышается примерно до 110°. Вследствие интенсивного парообразования реакционная масса вспенивается и поднимается почти до верхнего края котла. Когда завершаются омыление и испарение основной части воды, содержимое котла оседает на дно. Температура при этом повышается примерно до 175°, и готовую консистентную смазку сливают из котла. Ниже приводится состав (в %) приготовленной по методу Миллера и Карнса смазки, имеющей температуру плавления около 230°:

стеарат натрия	46,97
свободная щелочь	0,44
тяжелый цилиндрсток	51,79
вода и прочие компоненты	0,8

Линкольну и Нельсону [42] удалось получить железнодорожную кулисную смазку с повышенными противоизносными свойствами и хорошей текстурой. Для получения такой смазки в открытый котел с огневым подогревом вводят равные количества твердого животного жира и стеариновой кислоты. После расплавления жиров в котел при медленном перемешивании добавляют раствор каустической соды. По мере образования вязкой гомогенной смеси температуру в котле постепенно повышают. Точное регулирование подъема температуры позволяет завершить обезвоживание мыльной основы к моменту окончания приготовления мыла.

Процесс приготовления мыла ведут таким образом, чтобы содержание в мыльной основе свободной щелочи равнялось 0,2—1,5%, а содержание воды не превышало 0,2%. После завершения приготовления мыльной основы температуру в котле повышают до 150—175° и основу постепенно разба-

вляют цилиндрстоком, отдутым паром. Введя все необходимое количество масла, температуру повышают примерно до 205° и смазку выдерживают при этой температуре от 30 мин. до 3 час., благодаря этому значительная часть присутствующего в ней глицерина улетучивается. Указывается, что содержание глицерина в готовой смазке не должно превышать 0,5%. Типичная рецептура плотной, гладкой брикетной смазки (в %):

стеарат натрия	38,6
свободная щелочь	0,2—1,5
глицерин	0,01—0,5
отдутый паром цилиндрсток	60,8
вода	до 0,2

Эта смазка имеет коричневато-зеленый цвет, температура плавления ее 220°.

Хилликер [32] рекомендует готовить плотную кулисную смазку с высокой температурой плавления на натриевых мылах, содержащих не менее 70% пальмитата натрия.

Для получения безводных железнодорожных кулисных смазок используют кубовые остатки от перегонки стеариновой кислоты (пек) или продукты перегонки естественных или синтетических жирных кислот [72, 92]. Ниже приводится рецептура такой смазки (в весовых частях):

жирные кислоты животных жиров	21,9
животный жир	20,0
кубовые остатки хлопкового масла с температурой плавления 30°	3,0
отдутый паром цилиндрсток	51,5
каустическая сода	6,75

В процессе приготовления смазки кубовые остатки и отдутый паром цилиндрсток смешивают, после чего в котел добавляют жировые материалы, а затем раствор каустической соды. Температуру смеси постепенно поднимают от 70 до 105°, по достижении этой температуры скорость нагрева увеличивают. Реакционную смесь для обезвоживания выдерживают в течение 30—60 мин. при температуре 260°, затем смазку сливают в формы.

Консистентная смазка для кулисных механизмов может быть также получена омылением пальмового масла гидроокисью натрия и диспергированием полученного мыла в равном количестве смазочного масла [105].

Группа исследователей предлагает использовать для получения кулисных консистентных смазок смеси натриевых мыл различных жиров. Мыло, входящее в состав одной из этих смазок, на 85% состоит из лаурата натрия [1]. Другая смазка загущается натриевыми мылами гидрированных жирных кислот рыбьего жира с добавкой от 3 до 25% мыл лауриновой кислоты [14]. В третьей смазке для получения мыльного загустителя была использована смесь жирных кислот C_{10}—C_{14} (5%) и жирных кислот с длиной цепи C_{20} и выше (5%) [15]. Железнодорожную смазку [12] готовят путем загущения масла натриевыми мылами кубовых остатков гидрированных жирных кислот рыбьего жира. Иногда к такой смазке добавляют натриевые мыла канифоли.

Некоторые кулисные смазки содержат пластификаторы или модификаторы структуры. Свенсон [96] предложил следующую рецептуру смазки такого типа: 30—60% жиров; 5—10% каустической соды; 1—20% растворимого в масле сульфоната металла; смазочное масло (до 100%).

Безводная консистентная смазка, используемая для смазывания специальных механизмов [73], содержит примерно равные количества натриевого мыла и тяжелого углеводородного масла с добавкой небольшого количества кубовых остатков жирных кислот.

Некоторые брикетные смазки рассмотрены при описании смазок на смешанных мылах (с преобладанием натриевого мыла) и комплексных

натриевых смазок. Приведенные ниже рецептуры смазок для прокатных станов дают дополнительные сведения о брикетных смазках, которые могут быть использованы и при получении смазок на вязких маслах.

Производство натриевых смазок для металлургического оборудования

Как указывалось выше, в узлах трения металлургического оборудования используются обычно брикетные смазки, приготовленные на средне- или маловязких маслах. Необходимо, чтобы наряду с высокой температурой плавления эти смазки имели специфическую текстуру, что связано с уменьшением расхода смазки. Улучшение качества этих смазок может быть, по-видимому, достигнуто либо путем снижения содержания мыла (не в ущерб консистенции), либо путем изменения их текстуры.

Спроул и Хиггинс [90] разработали консистентные смазки, пригодные для применения в открытых подшипниках, работающих при высоких температурах, в том числе в механизмах, используемых на цементных заводах и бумажных фабриках. В состав этих смазок входит 15% натриевых мыл стеариновой кислоты и канифоли (1 : 1), 10% канделильского воска и 75% смазочного масла ($\nu_{98,9°}$ = 20 *сст*, индекс вязкости 72). Для получения смазки омыляемые компоненты, масло и необходимое количество раствора каустической соды нагревают до 225° в течение 2 час., после чего в котел добавляют воск и смазку разливают на противни. Как указывают авторы, воск действует в качестве пластификатора, влияя на кристаллизацию мыл и предотвращая отделение из смазки масла в процессе ее хранения или применения.

Смазка, предложенная Морвеем и Циммером [61], состоит из минерального масла, загущенного мылами смоляных масел и натриевыми мылами, получаемыми при омылении продуктов окисления парафина. Средний молекулярный вес кислот, входящих в состав смоляных масел, превышает 600.

По данным Свенсона [97], консистентная смазка, превосходящая по однородности и термостабильности обычные смазки для прокатных станов, может быть получена следующим образом. Смесь 7,6 *кг* смоляного масла и 3,6 *кг* животного жира подогревают до 115°; затем к ней добавляют в три-пять приемов 1 *кг* каустической соды (в виде раствора крепостью 48° Bé). Перед введением очередной порции каустической соды смесь каждый раз подогревают до 120°. После повышения температуры до 150—160° в котел добавляют необходимое количество минерального масла. Отмечается, что при омылении жиров в присутствии канифоли вспенивание уменьшается.

Качество брикетных натриевых смазок, по данным Мэррея и Тейера [74], может быть улучшено введением в них в качестве стабилизаторов структуры до 0,5% глицерина и 1—10% цетилового или стеарилового спиртов. В состав одной из таких смазок входят следующие компоненты (в вес. %): гидрированная канифоль — 2,5; миристиновая кислота — 6; гидрированные жирные кислоты рыбьего жира — 6; гидрированный рыбий жир — 0,5; 50%-ный раствор сульфоната натрия — 2; стеариловый спирт — 4; масло парафинового основания вязкостью 45 *сст* при 37,8°— 75,4; гидроокись натрия — 2,6; ингибитор окисления — 1.

После 48-часового испытания в эксплуатационных условиях при 105° эта смазка не превращалась в стекловидную массу и не затвердевала в противоположность смазкам, содержащим большее количество глицерина. Потери консистентной смазки, изготовленной по указанной выше рецептуре, при испытании составляли всего 0,035 *г/час*, потери других смазок достигали 0,194 *г/час*. Пенетрация описываемой смазки (до перемешивания) равняется 58.

Мак Карти [45] считает целесообразным использовать для производства брикетных смазок гидрированную канифоль, а не древесную смолу.

В состав полученной им консистентной смазки входят следующие компоненты (в %): масло — 70,6; гидрированная древесная смола — 12,7; олеиновая кислота — 12,7; гидроокись натрия — 3,8; дифениламин — 0,2. Расход смазки при испытании в подшипниках достигал 4 *г*, а за то же время при испытании смазок, приготовленных на древесной смоле, расход равнялся 132,6 *г*.

Как установили Огден и сотрудники [76а], введение в брикетные консистентные смазки некоторых поверхностно-активных агентов снижает потери смазки при ее охлаждении. Обычные брикетные смазки при охлаждении в противнях вспучиваются. Верхний слой смазки в процессе охлаждения покрывается твердой коркой, которая затем поднимается и трескается. Часть смазки, находящаяся под приподнятой и растрескавшейся коркой, отличается высокой пористостью, она должна быть вырезана и направлена на переработку.

Добавление достаточного количества глицерина устраняет вспучивание, структура смазки при этом изменяется в лучшую сторону. Испытание антипенной присадки (полимер диметилсилоксана), снижающей вспенивание в варочном котле, показало, что она не предотвращает вспучивания смазки при охлаждении. Введение до 1% некоторых сложных эфиров двухосновной карбоновой кислоты и алифатических спиртов дает положительные результаты. Для этой цели применяют диизобутиладипат, ди-2-этилгексилсебацинат, диизобутилсебацинат, дибутилфталат и моно-2-этилгексиладипат. Состав брикетной смазки этого типа (в вес. частях):

животный жир	5
гидрированный рыбий жир	22,45
каустическая сода	5,4
глицерин	0,55
минеральное масло	66,6

Для производства 450 *кг* смазки требуется котел с огневым подогревом емкостью 3800 *л*. В такой котел загружают гидрированный рыбий жир, животный жир и минеральное масло. Смесь подогревают до 120°, после чего в котел добавляют 10% щелочи, растворенной в равном количестве воды и нагретой до 95°. Примерно через 15 мин. туда же (в виде 50%-ного раствора, нагретого примерно до 95°), добавляют остаток каустической соды. Процесс обезвоживания проводят с максимально возможной скоростью. Температуру в котле повышают до 260° и поддерживают на этом уровне до прекращения вспенивания. Горячую смазку сливают в ручные конпи, из которых ее выливают для охлаждения в противни размером 10 × 15 × × 115 *см*.

При получении смазок по указанному выше способу потери в среднем достигают 50—60%. В случае введения в смазку вместе с минеральным маслом 0,2% ди-2-этилгексилсебацината отходы смазки снижаются до 25%.

Спроул и Кинг [91] разработали высококачественную брикетную смазку для подшипников установок, используемых на бумажных фабриках. Эксплуатационные свойства таких смазок в значительной мере зависят от свойств применяемых при их производстве смазочных масел. Для изготовления брикетных смазок используют смеси относительно маловязких минеральных масел, быстро испаряющихся при повышенных эксплуатационных температурах, с вязкими маслами. Ниже приводится состав (в %) двух смазок, предназначенных для применения в механизмах бумагоделательных агрегатов:

канифоль	13,4	13,4
жирные кислоты животных жиров	4,5	4,5
жирные кислоты хлопкового масла	6,9	6,9
каустическая сода	3,3	3,3
минеральное масло ($\nu_{37,8°}$=20 *сст*)	36,0	57,6
минеральное масло ($\nu_{37,8°}$=550 *сст*)	35,9	14,3

Индекс вязкости смеси масел в обоих случаях равняется 45. Пенетрация смазок составляет соответственно 76 и 73, а содержание свободных щелочей 0,1—0,12%. Во время работы при 130° и скорости движения 10 *м/мин* расход смазок за 100 час. на один подшипник равняется соответственно 0,154 и 0,132 *кг*. Утечка смазок за это время составляет 34 и 9,1 *г*, потери на испарение также равны 34 и 9,1 *г*. Умеренные расходы и небольшие утечки являются основными эксплуатационными показателями, определяющими качество таких консистентных смазок.

Олд и сотрудники [4] указывают на возможность получения брикетных консистентных смазок нагреванием масла и гидратированного брускового мыла, не содержащего силиката натрия или других наполнителей.

Производство натриевых смазок в автоклавах

Большинство натриевых консистентных смазок приготовляется в открытых котлах. Иногда для получения мыла используют автоклавы.

Джонсон и Альтшулер [34] предлагают осуществлять производство натриевых смазок на установке «Стратко». Для получения волокнистой натриевой консистентной смазки с пенетрацией от 310 до 340 используют автоклав-контактор установки вместимостью 1800 *кг* и открытый котел вместимостью 6800 *кг*. В контактор загружают жир и жирные кислоты и необходимое количество масла. Не закрывая автоклав установки «Стратко», при перемешивании нагревают смесь жира и масла до 90°. В этот момент в смкость засыпают сухую порошкообразную каустическую соду и заливают дозированное количество воды. После загрузки всех сырьевых компонентов автоклав закрывают и температуру с максимально возможной скоростью поднимают до 190°, что соответствует увеличению давления до 4,9 *кг/см*^{2}. На подогрев реакционной смеси затрачивается примерно 30 мин., этого времени вполне достаточно для завершения приготовления мыла.

В то же время масло, залитое в открытый котел, подогревают до 105°. Общее количество масла, залитого в контактор и открытый котел, составляет примерно $^1/_3$ от общего количества масла, входящего в состав смазки. Мыльную основу из автоклава перегружают в открытый котел, где при подогреве и перемешивании основное количество влаги испаряется так, чтобы в смеси осталось около 1% воды. Стадия обезвоживания обычно завершается при температуре 190° и занимает от 30 до 40 мин.

Обезвоживание рекомендуется проводить под вакуумом, что способствует удалению влаги и сокращает время, затрачиваемое на эту операцию. После окончания обезвоживания в открытый котел за 10—15 мин. вводят остаток масла. Температуру масла регулируют так, чтобы температура смазки после добавления масла равнялась примерно 90°. Тщательно перемешанную с маслом мыльную основу направляют на циркуляцию из открытого котла в контактор и обратно. Эта операция занимает от 3 до 5 мин. Затем смазку можно направить на упаковку.

Отмечается, что хотя температура плавления смазки может быть значительно выше, чем ее температура в момент циркуляции, перекачка смазки не связана с какими-либо трудностями благодаря ее жидкой консистенции в этот период. Можно считать, что основным достоинством этого процесса является практически полное омыление жира и хорошее диспергирование мыла.

Бредли [10] получал в автоклавах брикетную смазку. Омыление жиров щелочью проводилось в присутствии всего необходимого количества минерального масла и относительно небольшого количества воды. По окончании омыления и снижении давления большая часть влаги испаряется, благодаря чему в готовой консистентной смазке остается лишь необходимое количество воды.

Выходы натриевых смазок

В связи с тем, что жиры и жирные кислоты являются наиболее дорогими компонентами натриевых консистентных смазок, их выход, считая на определенное количество жировых материалов (при заданной консистенции смазки), представляет большой экономический интерес. Содержание мыла в натриевых смазках с одинаковой пенетрацией может различаться довольно значительно: согласно некоторым спецификациям на 3—5%. Так, содержание мыла в консистентных смазках с пенетрацией после перемешивания 250—300, по данным Timken Roller Bearing Company, может изменяться от 15 до 20%.

Ниже перечисляются основные факторы, влияющие на выход натриевых консистентных смазок:

1) тип применяемого жира или жирных кислот;
2) химический состав и вязкость применяемого минерального масла;
3) содержание неомыленного жира или жирных кислот;
4) присутствие и концентрация стабилизаторов структуры;
5) технология производства;
6) присутствие и концентрация мыл других оснований.

В зависимости от структуры натриевых смазок (волокнистых, гладких и т. п.) характер жировых материалов может влиять на выход смазки поразному. Иными словами, оптимальный состав жирных кислот, обеспечивающий максимальный выход волокнистых натриевых смазок, отличается от оптимального состава кислот при получении натриевых смазок с гладкой текстурой.

Обычные волокнистые натриевые смазки готовят главным образом на животных жирах, иногда с добавкой небольшого количества высоконепредельных жиров или жирных кислот. Бонди и сотрудники [8] утверждают, что индивидуальные натриевые мыла неспособны к структурообразованию в синтетических углеводородах. С другой стороны, смесь стеарата и пальмитата натрия в таких системах образует вполне удовлетворительные структуры. Бо́льшая часть доступных и недорогих жировых материалов представляет собой смесь глицеридов различных кислот.

Работа Мусселмана [75] в некоторой мере проливает свет на зависимость выхода смазок от состава жиров. О выходе смазок в этой работе судили по их пенетрации после 10000-кратного перемешивания. Применительно к условиям производства смазок на этом заводе были сделаны следующие выводы.

1. Высококачественные консистентные смазки не могут быть получены на предельных жирных кислотах с длиной цепи менее C_{14}.

2. На предельных жирных кислотах от C_{14} до C_{18} образуются смазки с минимальной пенетрацией.

3. При использовании для производства натриевых смазок жирных кислот с длиной цепи выше C_{18} пенетрация смазок увеличивается.

4. В случае применения жирных кислот с иодным числом ниже 20 могут быть получены весьма мягкие консистентные смазки. Увеличение иодного числа вплоть до 75 приводит к уменьшению пенетрации консистентных смазок. При дальнейшем увеличении иодных чисел значительные изменения консистенции смазок не наблюдаются.

При данной технологии производства существуют оптимальные комбинации жиров или жирных кислот, обеспечивающие максимальные выходы смазок. В литературе, однако, по этому вопросу имеются лишь отрывочные данные, относящиеся к наиболее типичным рецептурам смазок. Для каждого типа смазки существует оптимальный состав жирных кислот. Например, при производстве гладких прозрачных натриевых смазок наилучший выход может быть обеспечен при использовании жирных кислот с длиной цепи от C_{18} и выше.

Происхождение и вязкость минерального масла также оказывает влияние на выход смазок. Бонер [9] исследовал смазки, загущаемые товарным стеаратом натрия, приготовленные на маслах с различными индексами вязкости. Оказалось, что, как правило, условия образования структуры в маслах с более высокими индексами вязкости ухудшаются, в то же время масло с наибольшим индексом вязкости (равным 114) оказалось пригодным для изготовления смазок. Бонди и сотрудники [8] считают, что влияние растворителя на образование мыльных волокон может быть связано с его индексом вязкости, вязкостью или наличием веществ, включающихся в кристаллиты мыла и приостанавливающих тем самым рост волокон. Они указывают на низкие выходы натриевых смазок на остаточных маслах.

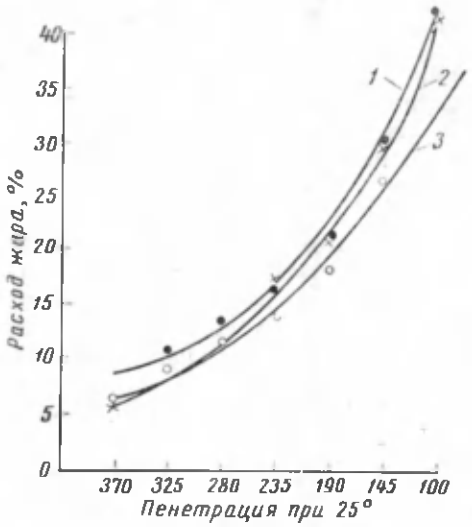


Рис. 111. Зависимость пенетрации натриевых смазок от расхода жиров при их изготовлении.

1—масло парафинового основания, $\nu_{37,8^\circ}=20$ *сст*;
2— масло нафтенового основания, $\nu_{37,8^\circ}=65$ *сст*;
3 — цилиндрсток, $\nu_{98,9^\circ}=15$ *сст*.

На рис. 111 показана зависимость пенетрации волокнистых натриевых смазок от расхода жиров и вязкости применявшегося масла. Как видно, пенетрация смазок уменьшается при повышении вязкости масла, входящего в их состав.

Присутствие в натриевых смазках несвязанного жира или жирных кислот может приводить к размягчению смазок и, следовательно, снижению их выхода. Следует оговориться, что свободные жирные кислоты в небольших количествах могут действовать в качестве модификаторов структуры; присутствие же их в больших количествах вредно.

Оптимальная концентрация индивидуальных модификаторов структуры или их смесей зависит от содержания мыла в консистентной смазке. Так, Клемгард [39, стр. 385] указывает, что оптимальное соотношение воды и мыла равняется 0,0633. Это, по-видимому, справедливо для смазок, изготовляемых на жирах и, следовательно, содержащих глицерин. Данные о влиянии на выход смазок избытка или недостатка воды в работах Клемгарда отсутствуют.

В натриевой консистентной смазке для подшипников ступиц колес, полученной в одной лаборатории, имелось около 15% мыла, 0,4% глицерина и практически не было неомыленного жира. Уменьшение содержания воды в этой смазке ниже 0,4% приводило к снижению ее выхода, а увеличение выше 0,4% — к повышению. Однако при этом вследствие снижения содержания мыла эксплуатационная характеристика смазки при испытании в подшипниках колес на стенде типа CRC (разд. 17, гл. 21) ухудшается.

Некоторые данные относительно оптимальной концентрации глицерина в натриевых консистентных смазках могут быть получены при изучении рецептур отдельных смазок. При этом следует иметь в виду, что глицерин образуется в количестве 9—10%, считая на жир.

Установлено, что с повышением температуры варки получаются более плотные натриевые консистентные смазки [75]. Высокая температура способствует более полному омылению жира, уменьшению содержания влаги и глицерина, лучшему диспергированию мыла и в результате повышению выхода смазок.

Другой иллюстрацией влияния на выход смазок технологических факторов может служить уменьшение пенетрации одной из волокнистых натриевых смазок при механической обработке на 40 единиц.

Влияние на выход натриевых смазок присутствия мыл других оснований может быть различным. Использование смешанных мыл, как правило, не приводит к увеличению выхода смазок. Такие загустители применяют лишь потому, что они сообщают смазкам некоторые желательные свойства. Все же в ряде случаев небольшие количества мыл других оснований могут играть роль модификаторов структуры и, таким образом, оказывать влияние на выход смазок.

Общие выводы по производству натриевых смазок

Приводимые ниже выводы относятся к производству натриевых волокнистых смазок обычного типа.

1. При производстве натриевых смазок необходимо применять жировые материалы с титром от 37 до 44, содержащие минимальное количество высоконепредельных соединений.

2. Мыла следует приготовлять в присутствии значительного избытка каустической соды. После полного омыления жира консистентная смазка должна иметь слабощелочную или нейтральную реакцию. Оптимальное содержание свободной гидроокиси натрия равно 0,1%.

3. Следует добиваться по возможности полного омыления жиров. При осуществлении этой операции в открытом котле обезвоживание не должно проводиться слишком быстро, так как это может задерживать процесс приготовления мыла, который должен занимать не менее 2, оптимально от 3 до 4 час. Полноту омыления проверяют по содержанию в смазке свободной щелочи.

4. Процесс омыления целесообразно проводить при температуре не ниже 205°, конечно, в случае применения масел с достаточно высокой температурой вспышки.

5. Для обеспечения наилучшей структуры и высокого выхода смазки необходимо применять смазочные масла с индексом вязкости не выше 75 и вязкостью в пределах от 65 *сст* при 37,8° до 20 *сст* при 98,9°.

6. Необходимо обеспечивать максимальное диспергирование натриевого мыла в консистентной смазке продавливанием смазок через мелкие сетки или обработкой в установках, подобных гомогенизатору «Стратко».

5. НАТРИЕВЫЕ СМАЗКИ, СОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ЗАГУСТИТЕЛИ

В некоторых случаях при производстве натриевых смазок рекомендуется применять органические вещества, отличные от наполнителей и модификаторов структуры смазок.

Ренер и Маррей [83] разработали технологию получения натриевой смазки, содержащей метилцеллюлозу. Для ее получения одну часть не растворимой в масле и растворимой в воде метилцеллюлозы, содержащей одну метоксильную группу на каждую структурную группу глюкозы, растворяют в 30 частях воды. В полученный раствор добавляют смесь 16 частей минерального масла и 11 частей гидрированных жирных кислот. Образовавшуюся эмульсию нагревают до 70°. После этого туда же приливают 3,5 части 45%-ного раствора гидроокиси натрия и в течение 3 час. перемешивают образующуюся смазку при температуре 140°. По окончании перемешивания консистентную смазку окончательно обезвоживают при 165°.

Хоттен [33] указывает на возможность получения водоупорной смазки с высокой температурой плавления при добавлении 0,5—3% полимерной присадки к обычной натриевой консистентной смазке. Молекулярный вес присадки равен 10 000—20 000. В цепи полимера включены периодически повторяющиеся карбоксильные группы, часть из которых омыляется. В качестве такой присадки могут быть использованы гидраты окиси или соли щелочно-земельных металлов полимеризованного амил-, октил-, доде-

цил- или гексадецилметакрилата или эфиры полипентаэритрита, полиглицерина и пиромеллитовой кислоты, а также жирных кислот соевого масла.

Рекомендуемая концентрация присадки 0,5—3%, считая на смазку, или от 3,5 до 20%, считая на мыльный загуститель. Полимер может вводиться в смазку различными методами. Масляный концентрат частично омыленного полимерного соединения может быть смешан с маслом, содержащим мыльный загуститель. В некоторых случаях при изготовлении таких смазок растворы полимеров механически смешивают с готовыми консистентными смазками, загущенными стеаратом натрия.

Имеются указания на возможность омыления полимерных соединений одновременно с жиром и жирными кислотами в присутствии минерального масла, однако на практике этого не делают. К присадкам, использующимся для приготовления водоупорных смазок, относятся: частичная калиевая соль полиоктилметакрилата, частичная литиевая соль сополимеров «цетилового» метакрилата и частичная бариевая соль сополимера «цетилового» метакрилата.

Водоупорность консистентных смазок, приготовленных по указанным методам, оценивают либо при погружении комка смазки в кипящую воду, либо по методу Военно-морского флота (см. разд. 22, гл. 21). Во всех случаях их водоупорность по сравнению с консистентными смазками, приготовленными на стеарате натрия, оказывалась лучшей.

Ренер и Мэррей [84, 85, 86, 87] указывают на ряд загустителей, которые могут применяться для частичной замены мыла в натриевых консистентных смазках. В одном случае [84] в состав натриевой смазки вводят 1—2% диспергируемого в воде поливинилового спирта. В другом случае [85] был использован диспергируемый в воде белок (казеин, желатина, альбумины) или аминокислоты, полученные из него при гидролизе (аргинин, аспарагин). Согласно рецептуре смазки [86] предлагается применять продукты начальной стадии конденсации (стадия «А») фенола и формальдегида. Наконец, в некоторых случаях [87] в состав смазок вводят природные смолы: гуммиарабик, смола трагакант и смола карая.

6. СИНТЕТИЧЕСКИЕ МАСЛА, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ НАТРИЕВЫХ СМАЗОК

Натриевые мыла, как правило, не применяют для загущения синтетических смазочных жидкостей или масел неуглеводородного характера. Могут быть, однако, отмечены некоторые исключения из этого правила.

Так, Кауфман [36] установил, что при загущении касторового масла натриевым мылом может быть приготовлена смазка с температурой каплепадения 145° и пенетрацией 26. Эта смазка применялась в узлах трения, работающих в контакте с нефтепродуктами.

Консистентные смазки, пригодные для применения в тяжелонагруженных подшипниках, работающих при низких температурах, были разработаны Морганом [58]. Эти смазки готовят путем загущения этиловых, бутиловых или изобутиловых эфиров молочной кислоты натриевым мылом с добавкой противозадирной присадки. В состав одной из таких смазок входят эфир молочной кислоты (93%), стеарат натрия (6%) и противозадирная присадка, например, тритолилфосфит (1%).

Смазка для пробковых кранов, работающих в углеводородных средах, была получена Брунструмом и Шмидтом [11]. В состав смазки входит 10—26% натриевого мыла гидрированных жирных кислот, 9—12% натриевого мыла канифоли, 6—16% воды и 35—75% глицерина. Для приготовления смазки глицерин и каустическую соду (в виде раствора крепостью 48° Bé) загружают в котел и нагревают до 35—95°, после чего к ним при перемешивании добавляют жирные кислоты. При температуре около 95° в котел добавляют натриевое мыло канифоли. После перемешивания всех компонентов смазку охлаждают в формах.

Цисман и Хейн [111] рассматривают натриевое мыло как загуститель, пригодный для получения синтетических консистентных смазок, работоспособных в широком диапазоне температур. Следует, однако, отметить, что использование в этом случае литиевых мыл, по-видимому, более целесообразно. Для приготовления смазок рассматриваемого типа алкилированные сложные диэфиры дикарбоновых кислот загущают 5—20% мыла.

7. ПРИСАДКИ К НАТРИЕВЫМ СМАЗКАМ

В натриевых консистентных смазках, особенно в смазках для шариковых и роликовых подшипников, часто содержатся ингибиторы окисления. Поскольку большинство натриевых смазок имеет щелочную реакцию, применяемые ингибиторы окисления обычно относятся к классу аминов. Сказанное согласуется с данными Бирбоуэра и Морвея [6] о том, что для улучшения антиокислительных свойств смазок, содержащих свободные щелочи, более целесообразно использовать присадки типа аминофенолов. В качестве антиокислительных присадок к натриевым смазкам обычно добавляют такие соединения, как фенил-α-нафтиламин, фенил-β-нафтиламин, фенилендиамины, нафталиндиамины или дифениламин.

Концентрация антиокислительных присадок, вводимых в натриевые смазки на последней стадии их изготовления, равняется обычно 0,1—1%. Для определения оптимального содержания присадок необходимо проводить специальные испытания смазок, поскольку введение избытка ингибитора окисления ухудшает качество и удорожает консистентные смазки. Большинство ингибиторов окисления представляет собой кристаллические вещества, плавящиеся при низких температурах. При температурах от 65 до 95° они хорошо растворяются в масле.

В качестве антикоррозионных присадок в натриевые смазки иногда вводят сульфонат натрия, хотя даже обычные натриевые смазки, не содержащие присадки, в присутствии воды имеют достаточно высокие антикоррозионные свойства.

К натриевым консистентным смазкам при необходимости могут добавляться противозадирные присадки (осерненные жиры, органические серу- или хлорсодержащие соединения). Ноулс и сотрудники [40] описывают натриевую консистентную смазку, в которой носителем противозадирных свойств служит мыльный загуститель. В качестве таких загустителей используют продукты омыления фосфорелированных жирных оксикислот или их глицеридов, например, фосфорелированное касторовое масло или фосфорелированное гидрированное касторовое масло. Такая смазка сохраняет работоспособность при испытании на машине трения «Тимкена» в пределах нагрузок от 4,5 до 20 *кг*.

Необходимость в присадках для увеличения волокнистости натриевых консистентных смазок обычно отсутствует. Клемгард [38] указывает на натриевую смазку, содержащую 0,3% каучукового латекса. Присадка предотвращает выделение масла при хранении этой смазки.

8. СВОЙСТВА НАТРИЕВЫХ СМАЗОК

Натриевые консистентные смазки сильно различаются по структуре и свойствам. Далее рассмотрены основные свойства натриевых смазок.

Структура и внешний вид

Прежде натриевые консистентные смазки имели различную волокнистую структуру. Существуют смазки, при опускании и извлечении из которых металлической палочки к последней не пристают мыльные волокна. Но имеются смазки и с прочными резиноподобными волокнами, которые почти полностью извлекаются из банки вместе с палочкой.

Фаррингтон [23] указывает, что длина волокон в консистентных смазках, полученных на стеарате натрия, колеблется в пределах от 1 до 2 μ, а длина волокон в консистентных смазках, загущенных натриевыми мылами животных жиров, — от 500 до 1000 μ. Для других натриевых смазок характерны величины волокон между указанными выше пределами.

Волокнистое строение смазок, отличающихся высоким содержанием мыла, например, брикетных железнодорожных смазок, мало заметно. Волокнистая текстура мягких смазок с пенетрацией от 355 до 385 проявляется значительно сильнее. Технология производства существенно влияет на структуру натриевых консистентных смазок. При перемешивании во время охлаждения образуются более длинные волокна, чем при сливе из котла в горячем виде. Механической обработкой можно добиться разрушения волокнистой текстуры и получить в некоторых случаях гладкие натриевые смазки.

Запах

Натриевые консистентные смазки, если для их производства не применяют жировые материалы с резким запахом, например, шерстяной жир, рыбий жир и т. п., не обладают каким-либо специфическим запахом. Тара из-под таких смазок может иметь запах щелочи, напоминающий запах хозяйственного мыла. В некоторых случаях существенное значение может иметь запах минерального масла, используемого для производства смазок.

Натриевые консистентные смазки, как правило, не содержат одоризаторов.

Консистенция

Консистенция натриевых смазок изменяется в широких пределах. Известны твердые брикетные смазки и жидкотекучие смазочные материалы, содержащие натриевые мыла.

В табл. 73 приводятся характеристики ряда волокнистых натриевых смазок различной консистенции; в табл. 74 — натриевых смазок на высоковязких маслах и в табл. 75 — некоторых брикетных натриевых смазок.

Таблица 73

Характеристики волокнистых натриевых смазок

Пенетрация после перемешивания	355—385	310—340	265—295	220—250	175—205	130—160	85—115
Внешний вид	Волокнистая непрозрачная смазка желтого цвета						
Содержание мыла, %	4—6	8—10	11—14	14—17	18—22	27—31	35—40
Температура каплепадения в °С, не менее	149	154	157	160	163	165	171
Содержание в %, не более:							
воды	0,3	0,4	0,5	0,6	0,8	1,0	1,4
свободных щелочей[1]	0,2	0,3	0,4	0,5	0,5	0,6	0,7
свободных жирных кислот	0,1	0,2	0,3	0,3	0,4	0,4	0,5
Минеральное масло	Вязкость при 37,8° 65—70 *сст*, цвет не более № 3						

[1] В случае совместного присутствия свободных жирных кислот и щелочи последняя находится виде углекислой натриевой соли.

Таблица 74

Характеристики натриевых смазок на высоковязких маслах

Пенетрация после перемешивания	355—385	310—340	265—295	220—250	175—205	130—160
Внешний вид	Волокнистая смазка темно-зеленого цвета					
Содержание мыла, %	5—7	8—10	9—12	12—15	17—20	22—26
Температура каплепадения, °С, не менее	149	154	157	160	163	165
Содержание в %, не более:						
воды	0,3	0,4	0,5	0,6	0,8	0,9
свободных щелочей[1]	0,2	0,3	0,4	0,5	0,5	0,6
свободных жирных кислот	0,2	0,3	0,3	0,4	0,4	0,5
Минеральное масло	Вязкость при 98,9° 33—37,5 *сст*, цвет *темно-зеленый*					

[1] В случае совместного присутствия свободных кислот и щелочей последние находятся в виде углекислой натриевой соли.

Таблица 75

Характеристики брикетных натриевых смазок

Пенетрация до перемешивания	35—50	45—55	40—60	20—25	30—40
Цвет	Желтый	Желтый	Коричневый	Темно-зеленый	Темно-зеленый
Температура каплепадения в °С, не менее	135	188	121	210	204
Содержание мыла, %	25	20[1]	35	42	40
Содержание воды в %, не более	0,5	Следы	2,0	Следы	8
Вязкость минерального масла, *сст*	$\nu_{98,9°}$= =20—25	$\nu_{37,8°}$= =65—70	$\nu_{37,8°}$= =43—47	$\nu_{98,9°}$= = 37,5—40	$\nu_{98,9°}$= =37,5—40

[1] В состав смазки входит дополнительно 3% кальциевого мыла.

Предел прочности и эффективная вязкость

Предел прочности и эффективная вязкость представляют особый интерес, потому что эти показатели характеризуют эксплуатационные свойства натриевых смазок. Подобно тому, как это наблюдается для всех мыльных консистентных смазок, предел прочности и соответственно консистенция большинства натриевых смазок увеличивается при повышении концентрации загустителя. В свою очередь это связано с повышением сопротивлений в механизмах, смазываемых такими смазками.

При применении в подшипниках качения чрезмерно плотных смазок в них могут образоваться незаплывающие канавки. В связи с этим приходится применять по возможности более мягкие консистентные смазки. Как установлено [112], эффективная вязкость тесно связана с сопротивлением структурного каркаса к деформациям сдвига. Характер зависимости вязкостно-температурных характеристик натриевых смазок от концентрации в них мыла (цифры на кривых) показан на рис. 112.

Ренер и Робинзон [82] исследовали вязкостные свойства натриевых консистентных смазок, полученных на маслах нафтенового и парафинового оснований. Эффективная вязкость натриевых смазок на маслах нафтенового основания обычно несколько ниже, чем смазок на маслах парафинового основания той же вязкости. Следует отметить, что при температурах порядка 100° вязкость смазок с небольшим содержанием мыла (10%) мало зависит от вязкости содержащегося в них минерального масла.

При изучении вязкостных свойств алюминиевых, кальциевых, литиевых и натриевых консистентных смазок с одинаковой концентрацией мыла установлено, что зависимость эффективной вязкости от температуры наиболее резко выражена в случае натриевых смазок (рис. 113).

Из изложенных выше фактов можно видеть, что прокачиваемость натриевых консистентных смазок (изготовленных на одном и том же масле и имеющих одну и ту же консистенцию) облегчена по сравнению с консистентными смазками, загущенными другими мылами. В заключение следует указать, что натриевые консистентные смазки по текстуре отличаются наибольшим разнообразием среди всех других типов смазок.

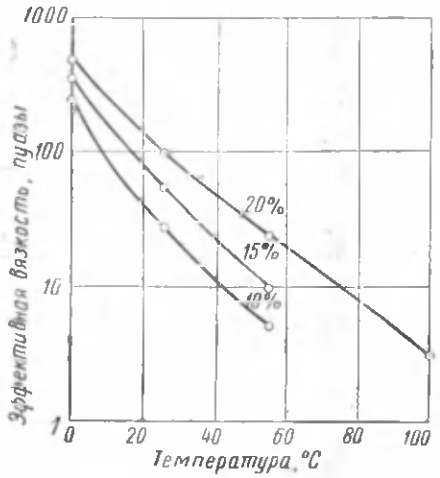


Рис. 112. Вязкостно-температурная характеристика натриевых консистентных смазок, изготовленных на масле нафтенового основания.

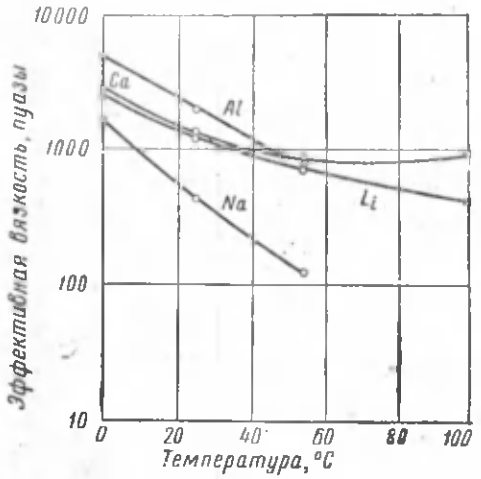


Рис. 113. Влияние типа мыльного загустителя на вязкостные свойства консистентных смазок (масло нафтенового основания, загущенное 15% мыла).

Прилипаемость к стенкам тары и прокачиваемость

Консистентные смазки, не прилипающие к стенкам тары, хорошо подаются к всасывающему патрубку насоса. Если не говорить о жидких консистентных смазках, то наиболее легко отслаиваются от стенок тары волокнистые натриевые смазки. Маслянистые смазки с гладкой текстурой прилипают к стенкам бидонов, бочек и т. д. Наоборот, гладкие смазки при перекачке по мазепроводам оказывают меньшее сопротивление, чем волокнистые.

Следует отметить, что свойства масла влияют на прокачиваемость смазок значительно сильнее, чем их текстура. Для обеспечения хорошей прокачиваемости смазок при низких температурах они должны быть приготовлены на маслах с низкой температурой застывания и высоким индексом вязкости.

Перекачка по мазепроводам натриевых консистентных смазок не связана с какими-либо специфическими трудностями. Это объясняется тем, что натриевые смазки обладают лучшими низкотемпературными свойствами, чем алюминиевые, кальциевые или литиевые (см. рис. 113).

Тиксотропные свойства

Бонер [9] установил, что некоторые натриевые смазки в меньшей степени упрочняются при отдыхе после перемешивания, чем консистентные смазки других типов. Изменение пенетрации этих смазок показано на рис. 114. Данные Бонера согласуются с сообщением Мак Леннана и Смита [50] о том, что процесс тиксотропного восстановления структуры натрие-

вых консистентных смазок выражен слабее, чем у консистентных смазок других типов.

Изменение консистенции натриевых смазок при хранении часто не связано с их механической стабильностью. Мусселман [75] указывает на повышение их пенетрации при хранении в течение 300 дней от 282 до 314. Подобное размягчение было отмечено для консистентных смазок, приготовленных как на жирах, так и на жирных кислотах. При увеличении иодного числа жировых материалов примерно до 100 интенсивность размягчения смазок при хранении уменьшается. Указанные опыты противоречат данным, полученным другими исследователями. В одном случае было найдено, что пенетрация волокнистых натриевых смазок понижается в течение 2—4 недель после их изготовления. Поскольку смазка подвергается механическим воздействиям при сливе и фильтрации, изменения ее консистенции могут быть обусловлены восстановлением разрушенной структуры.

Попытки определить, как связано уменьшение пенетрации натриевых смазок при хранении с доомылением несвязанного жира, не увенчались успехом.

Изучение свойств натриевой смазки для подшипников колес, содержащей около 16% мыла и 0,4% глицерина, показало, что определенное влияние на изменение консистенции смазок оказывает содержание в ней воды. При содержании воды меньше 0,4% консистентные смазки при старении размягчаются. По мере увеличения содержания воды до 0,75% консистентные смазки в процессе хранения уплотняются.

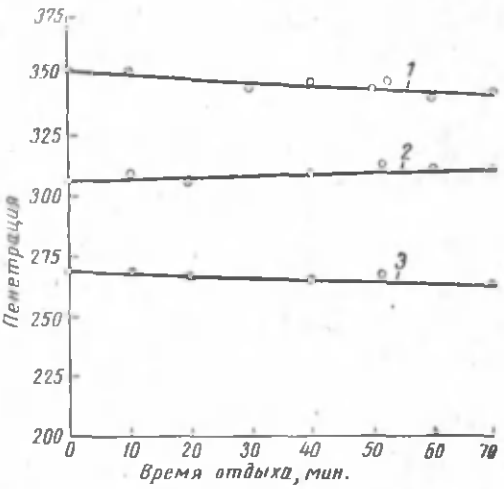


Рис. 114. Тиксотропные свойства натриевых смазок.

1 — масло, $\nu_{37,8^\circ}$=65 *сст*, загущенное 9% натриевого мыла глицеридов жирных кислот; 2 — масло, $\nu_{37,8^\circ}$=65 *сст*, загущенное 6% натриевого мыла жирных кислот; 3—масло, $\nu_{37,8^\circ}$=110 *сст*, загущенное 16% натриевого мыла глицеридов жирных кислот.

Мур [57] указывает на ухудшение качества натриевых консистентных смазок вследствие их затвердевания при хранении. Предполагают, что уплотнение смазок связано с рекристаллизацией мыльных волокон в точках контакта и образованием более прочного структурного каркаса смазки. Мур установил, что затвердевание смазок при старении может быть уменьшено добавлением к ним от 4 до 10% окисленных нефтяных углеводородов с высоким содержанием ароматических углеводородов (анилиновая точка не выше 75°).

Температурные пределы применения

Аналогично другим типам консистентных смазок температурный интервал применения натриевых смазок в значительной степени определяется свойствами масла, входящего в их состав, что особенно сильно проявляется при низких температурах. Макснелл [54] приготовил ряд гладких натриевых смазок на маслах с низкой температурой застывания (вязкость при 37,8° 20 и 9,2 *сст*). Пенетрация этих смазок лежала в пределах от 310 до 340. При испытании в подшипниках при —55° и крутящем моменте 2000 *гсм* оказалось, что натриевые смазки оказывают меньшее сопротивление вращению, чем смазки на бариевых, алюминиевых, кальциевых или литиевых мылах. Полученные им данные проиллюстрированы на рис. 115.

В связи с тем, что температура каплепадения большинства натриевых консистентных смазок значительно превышает 150° и даже 205°, часто делают вывод, что эти смазки можно применять при таких температурах. Однако это справедливо далеко не для всех натриевых смазок. Мак Конвилл [46] на основании испытаний высокотемпературных консистентных смазок утверждает, что лишь некоторые смазки пригодны для длительной работы при температурах, превышающих 80°, или для периодического применения при 95°. Мак Конвилл испытывал натриевые смазки в 1945 г.; несомненно, что многие современные натриевые смазки пригодны для применения при более высоких температурах.

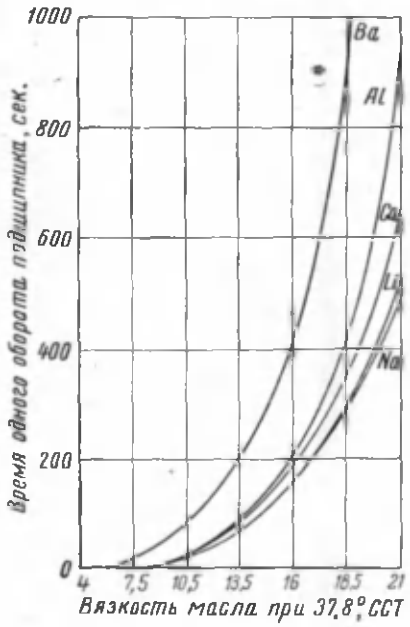


Рис. 115. Зависимость стартовых сопротивлений подшипников, заполненных консистентными смазками, от вязкости масла, входящего в состав смазок.

Отдельные натриевые смазки сильно различаются по максимальной температуре применения. Поэтому лучше просто указать на те изменения в них, которые приводят к потере рабочих свойств задолго до достижения температуры каплепадения.

Ухудшение качества консистентных смазок при высоких температурах связано с быстрым окислением, испарением масла, изменением структуры смазок и иногда коррозией смазанных поверхностей. Окисление смазок рассмотрено в другом разделе. Испарение масла можно уменьшить, если применять высококачественные смазочные масла.

Изменение структуры смазок может проявляться в их размягчении или разжижении, что связано с опасностью вытекания консистентных смазок из узлов трения. Отдельные натриевые смазки при повышении температуры затвердевают, некоторые при высоких температурах превращаются в гелеобразную или каучукоподобную массу, иногда при этом может также увеличиваться волокнистость их. Для оценки возможных изменений структуры натриевых смазок при высоких температурах в условиях эксплуатации предложен ряд лабораторных методов.

Бонди [8а] считает, что, исследуя свойства консистентной смазки, выдержанной при повышенной температуре в термостате, можно достаточно точно судить о ее термической стабильности в условиях применения.

Испытания смазок в приборе CRC (стенд для испытания подшипников колес) при 105° позволяют оценивать структурные изменения в натриевых консистентных смазках.

Олд и сотрудники [4] утверждают, что консистентные смазки, приготовленные на маслах с более высоким индексом вязкости, в меньшей степени уплотняются при нагревании.

Температура каплепадения

Температура каплепадения натриевых смазок зависит от содержания в них мыла. В табл. 76, по данным Олда и сотрудников [4], приведена такая зависимость для ряда натриевых смазок, приготовленных в идентичных условиях на одном и том же сырье.

Таблица 76

Зависимость температуры каплепадения натриевых смазок от содержания в них мыла [4]

Содержание мыла, %	Температура каплепадения, °С
8	107
10	118
15	138
20	155
25	163
30	177
35	182

Как сообщает Мусселман [75], температура каплепадения натриевых смазок, полученных на жирных кислотах, примерно на 40° выше, чем смазок, приготовленных на глицеридах этих кислот. Он же установил, что при повышении температуры варки со 150 до 230° температура каплепадения натриевых смазок увеличивается. При этом температура каплепадения смазок, приготовленных на глицеридах жирных кислот, возрастает со 150 до 180°.

Фрезер [26] утверждает, что для получения натриевых смазок с температурой каплепадения выше 205° температура варки должна быть не ниже 260° и рекомендует для изготовления таких смазок применять масла парафинового основания с высокой температурой вспышки. Следует указать, что при использовании масел из нефтей побережья Мексиканского залива не удалось приготовить смазки с температурой каплепадения выше 205°.

Принято считать, что смазки на высокотитровых жировых материалах имеют более высокую температуру каплепадения.

Рассмотренные выше данные не относятся к натриевым смазкам на комплексных мылах. Добавка солей низкомолекулярных кислот, как правило, повышает температуру каплепадения натриевых смазок.

Консистентные смазки на смешанных мылах (с преобладанием натриевого мыла) имеют более низкую температуру каплепадения по сравнению со смазками, приготовленными на чистых натриевых мылах.

Коллоидная стабильность

Как показано в работах Ренера и Робинзона [82], а также Смита и сотрудников [89], факторы, влияющие на выделение масла из натриевых смазок, имеют то же значение и для других мыльных консистентных смазок. Ниже приводятся некоторые общие закономерности, определяющие коллоидную стабильность консистентных смазок.

1. С уменьшением содержания мыла ухудшается коллоидная стабильность смазок.

2. Скорость и абсолютная величина отделения масла из консистентных смазок повышаются при увеличении температуры. Исключения из этого правила могут быть связаны с фазовыми изменениями в мыльном загустителе.

3. Отделение масла обычно увеличивается при повышении давления на консистентную смазку.

4. Увеличение поверхности смазки приводит к повышению отделения масла.

5. Коллоидная стабильность смазок на более вязких маслах выше.

На основании изучения различных методов оценки коллоидной стабильности консистентных смазок Смит и сотрудники [89] пришли к выводу, что единственным методом, дающим объективную характеристику

коллоидной стабильности смазок при хранении, является метод кратера. Согласно этому методу испытуемую смазку загружают в цилиндрический сосуд (диаметр 54 *мм*, длина 35 *мм*, вместимость 85 *г*) с отверстием диаметром 3 *мм* в центре днища. В смазке вырезают конусный кратер, причем вершина конуса совпадает с отверстием в днище сосуда, а его основание — с верхними краями сосуда. Сосуд со смазкой помещают в большую банку для сбора вытекающего масла. Весь прибор устанавливают в термостат, где выдерживают при температуре испытания (обычно 55°) в течение определенного времени. В случае проведения испытаний при 65° наблюдается разрушение поверхности смазки, а в случае испытаний при 37,8° скорость отделения масла уменьшается примерно в два раза (по сравнению с 55°). Результаты испытаний смазок по описанному методу выражают в виде потери масла (в вес. %) за 200 час.

Для двух испытанных коротковолокнистых натриевых смазок отделение масла составило 0,1 и 0,5%. Первая смазка была получена путем загущения масла ($\nu_{37{,}8°}$ = 285 *сст*) 18% мыла и имела до перемешивания пенетрацию 282. Вторая смазка была приготовлена на масле вязкостью 162 *сст* при 37,8°. Ее пенетрация равнялась 323.

В ряде патентов указывается на применение для улучшения коллоидной стабильности натриевых смазок различных модификаторов структуры. В то же время какие-либо данные о механизме или закономерностях влияния модификаторов на синерезис консистентных смазок отсутствуют. При содержании в волокнистых натриевых смазках недостаточного количества воды их коллоидная стабильность понижается. Натриевые консистентные смазки, содержащие значительный избыток свободной щелочи, склонны к отделению масла в большей степени, чем смазки с нейтральной или кислой реакцией. По данным Олда и сотрудников [4] смазки, приготовленные на маслах селективной очистки, имеют более низкую коллоидную стабильность, чем смазки на маслах сернокислотной очистки.

Приведенные выше материалы относятся в основном к волокнистым смазкам. Безводные натриевые смазки с гладкой текстурой несколько отличаются в этом отношении от волокнистых.

Бонди и сотрудники [8] указывают на существование оптимальной вязкости масла, позволяющей приготовить наиболее стабильные безводные натриевые смазки. При применении более вязких масел смазки приобретают зернистую текстуру и отделение масла увеличивается. Рассмотренные выше закономерности справедливы лишь для стабильных мыльных структур.

Механическая стабильность

Механическая стабильность определяется способностью консистентных смазок сопротивляться разрушению в условиях эксплуатации. Это свойство особенно важно для антифрикционных консистентных смазок, применяемых в подшипниках качения. При смазке подшипников ступиц колес автомобилей механическая стабильность смазочных материалов имеет первостепенное значение. Бонди и сотрудники [8] указывают, что максимальная механическая стабильность смазок достигается при определенных отношениях длины мыльных волокон к их диаметру. Имеются указания на то, что волокна мыл при деформациях сдвига не только разрываются, но и расщепляются вдоль оси. Последнее является специфической особенностью некоторых натриевых мыл.

Для лабораторной оценки механической стабильности смазок их обычно перемешивают в мешалке от пенетрометра (10 000—100 000 раз) или разрушают в роликовом приборе Шелл (разд. 13 гл. 21).

На механическую стабильность натриевых смазок большое влияние оказывает состав жировых материалов, используемых при их получении. Мусселман [75] установил, что при применении предельных жирных кислот механическая стабильность смазок зависит от длины цепи этих кис-

лот. Этот исследователь оценивал механическую стабильность по увеличению пенетрации смазки после 10 000-кратного перемешивания в мешалке от пенетрометра. Как видно из рис. 116, пенетрация натриевых консистентных смазок, полученных на базе жирных кислот C_{14}, C_{16} или C_{18}, при температуре варки 150° (см. цифры на кривых) увеличивается после

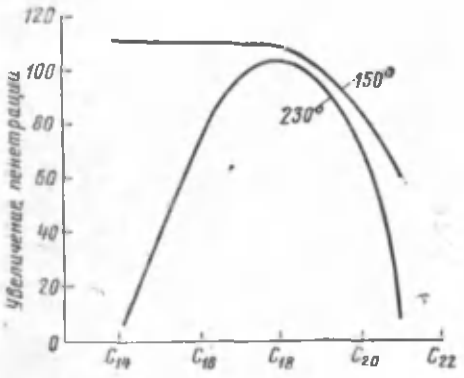


Рис 116. Зависимость механической стабильности натриевых смазок от длины цепи жирной кислоты, входящей в состав мыла [75].

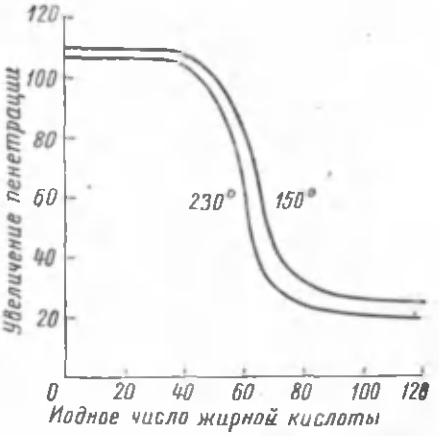


Рис. 117. Зависимость механической стабильности натриевых смазок от иодного числа жирной кислоты, входящей в состав мыла [75].

10 000-кратного перемешивания примерно на 110 единиц. По мере увеличения длины цепи выше C_{18} размягчение смазок при перемешивании уменьшается. В случае изготовления натриевых смазок при температуре 230° наименьшая механическая стабильность соответствует использованию жирных кислот с длиной цепи C_{18}.

Смазки, приготовленные на кислотах C_{14} или C_{21} (очевидно, средние числа углеродных атомов для смеси жирных кислот), имеют достаточно высокую механическую стабильность. Их пенетрация при перемешивании увеличивается всего на 5 единиц.

Для изучения влияния на механическую стабильность смазок насыщенности входящих в их состав жирных кислот Мусселман [75] приготовил серию смазок на смеси предельных и непредельных жирных кислот с длиной цепи C_{18}. Как видно из данных, представленных на рис. 117, при повышении иодного числа жирных кислот сверх 40 механическая стабильность смазок увеличивается, достигая максимума при иодном числе примерно 75.

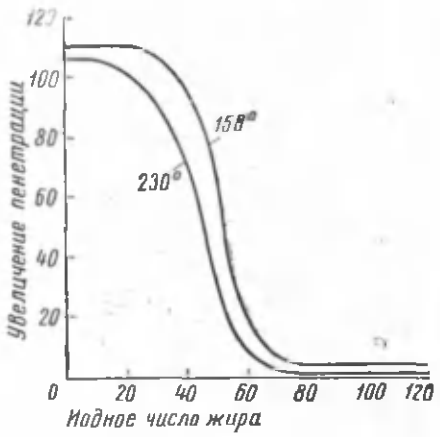


Рис. 118. Зависимость механической стабильности натриевых смазок от иодного числа глицеридов жирных кислот, входящих в состав мыла [75].

Дополнительно была исследована механическая стабильность ряда образцов натриевых консистентных смазок, приготовленных на глицеридах жирных кислот с различными иодными числами [75]. Из результатов этой работы следует (рис. 118), что повышение иодного числа приводит к возрастанию механической стабильности смазок. Кроме того, сравнивая данные, представленные на рис. 117 и 118, можно видеть, что при

наличии в смазках глицерина их механическая стабильность повышается.

Во всех случаях натриевые консистентные смазки, изготовленные при 230°, отличаются большей механической стабильностью по сравнению со смазками, сваренными при 150°.

Химический состав и свойства минерального масла, используемого для производства натриевых смазок, также влияет на их механическую стабильность. Олд и сотрудники [4] утверждают, что с повышением индекса вязкости масел механическая стабильность консистентных смазок уменьшается.

Бонди и сотрудники [8] на основании исследования безводных натриевых смазок пришли к выводу, что вязкость минерального масла является самым важным фактором, определяющим рост мыльных волокон. Консистентные смазки на маловязких маслах отличаются низкой механической стабильностью. Увеличение вязкости масел приводит к образованию более длинных и прочных мыльных волокон. При использовании масел с оптимальной вязкостью может быть получена натриевая консистентная смазка с чрезвычайно высокой механической стабильностью.



Рис. 119. Кинетика изменения консистенции смазок при разрушении в роликовом приборе Шелл [4].

1 — натриевая смазка; *2* — бариевая смазка; *3* — безводная натриевая смазка; *4* — та же смазка, приготовленная в оптимальных условиях. Пунктирная линия соответствует уровню консистенции 4,3 (пенетрация равна 375).

Кудс и сотрудники [107] отмечают, что добавка растворимых в масле ариламина (0,01—5%) и солей многовалентного металла и арилдитиокарбаминовой кислоты (0,1—2%) позволяет получить натриевые смазки с чрезвычайно высокой механической стабильностью. Эти присадки вводят в горячую расплавленную смазку. В состав жировых материалов, используемых при производстве таких смазок, входит 10 частей гидрированного касторового масла, 40 частей стеариновой кислоты и 50 частей жирных кислот животного жира. Готовая смазка содержит 27,5% натриевого мыла, 0,5% фенил-α-нафтиламина, 0,5% дитиокарбамата цинка, 0,5% продукта конденсации октилфенолформальдегида и минеральное масло.

Для изучения механической стабильности натриевых консистентных смазок Бонди и сотрудники [8] применяли роликовый прибор Шелл. Основные экспериментальные результаты, полученные этими исследователями, представлены на рис. 119. Ими была установлена возможность получения натриевых смазок с высокой механической стабильностью. В то же время нельзя считать доказанным, что все безводные натриевые смазки по механической стабильности превосходят натриевые консистентные смазки, содержащие воду.

Согласно требованиям, разработанным заводами, выпускающими шариковые и роликовые подшипники, пенетрация универсальных консистентных смазок после 60-кратного перемешивания должна лежать в пределах 250—350. После 100 000-кратного перемешивания пенетрация не должна превышать 375. Пенетрация высокотемпературных универсальных консистентных смазок после 60-кратного перемешивания должна равняться 200 ÷ 300, а после 100 000-кратного перемешивания не превышать 350. Следует указать, что и к другим сортам смазок предъявляются в этом отношении не менее жесткие требования.

Для производства натриевых консистентных смазок, удовлетворяющих таким требованиям, необходимо использовать высококачественные смазочные масла. В состав таких смазок обычно включают эффективные модификаторы структуры (глицерин и др.).

Антиокислительная стабильность

Антиокислительная стабильность натриевых смазок зависит от следующих факторов:

1) стабильности смазочного масла, входящего в состав смазки;

2) присутствия в мыльных загустителях непредельных жирных кислот;

3) наличия в смазке глицерина или других легко окисляющихся соединений;

4) присутствия и концентрации катализаторов окисления.

Грациани и сотрудники [30] в качестве загустителей применяли мыла жирных кислот животных жиров. Для приготовления смазок ими были использованы моторное масло и цилиндрсток. Антиокислительная стабильность полученных смазок была определена при помощи прибора Норма-Гофман (разд. 18 гл. 21). Результаты испытаний представлены на рис. 120. Как видно, смазка на моторном масле поглощает кислород значительно быстрее, чем смазка на цилиндрстоке.

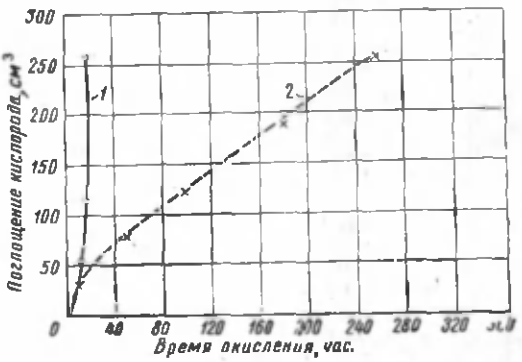


Рис. 120. Влияние качества минеральных масел на антиокислительную стабильность натриевых смазок.

1 — смазка на моторном масле; 2 — смазка на цилиндрстоке.

Следует указать, что антиокислительная стабильность большинства смазочных масел может быть улучшена путем введения соответствующих присадок.

По данным Фрезера [26], основным фактором, определяющим антиокислительную стабильность натриевых смазок, является стабильность масла, входящего в их состав. Для изучения была приготовлена серия смазок на маслах нафтенового и парафинового оснований сернокислотной очистки и парафинового основания селективной очистки. Оказалось, что смазка на нафтеновом масле окисляется значительно быстрее, чем смазки на парафиновых маслах. Автор указывает, что антиокислительная стабильность смазок на смеси нафтеновых и парафиновых масел может быть улучшена путем использования ингибиторов окисления. В заключение следует отметить, что вопрос подбора масла для приготовления натриевых смазок с высокой стабильностью к окислению нельзя считать окончательно решенным.

Грациани и сотрудники [30] изучали влияние непредельных жирных кислот на антиокислительную стабильность натриевых консистентных смазок. На рис. 121 приведены данные, характеризующие поглощение кислорода смазками с различным содержанием непредельных жирных кислот. Как видно, присутствие всего 1% высоконепредельных жирных кислот значительно повышает поглощение кислорода. С другой стороны, содержание мононепредельных жирных кислот (олеиновой кислоты) слабо влияет на окисляемость консистентных смазок.

Данные о том, что в присутствии высоконепредельных жирных кислот повышается скорость окисления натриевых смазок, подтверждаются работой Мусселмана [75]. Кроме того, в этой работе было установлено,

что смазки, полученные на жирных кислотах с иодным числом не выше 75, имеют удовлетворительные антиокислительные свойства.

Грациани и сотрудники [30] показали, что в присутствии глицерина повышается скорость окисления натриевых смазок. Мусселман [75] также установил, что натриевые смазки, получаемые на глицеридах жирных кислот, нестабильны к окислению. К этому можно добавить, что приемистость глицерина к ингибиторам окисления очень низка.

Для проверки влияния металлических катализаторов на окисляемость смазок Грациани и сотрудники [30] готовили консистентные смазки в сосудах из железа и нержавеющей стали. На рис. 122 представлены результаты испытаний натриевых смазок, полученных в котлах, изготовленных из различных материалов. Как видно, смазки, содержащие

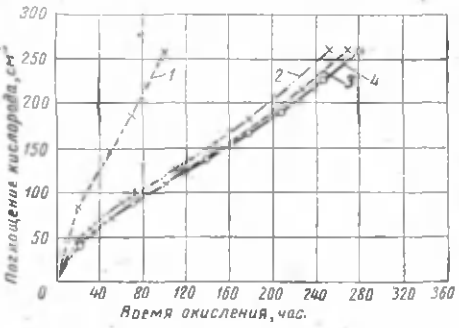


Рис. 121. Влияние мононепредельных соединений на антиокислительную стабильность натриевых смазок, загущенных мылами жирных кислот, выделенных из жира морских животных.

1 — иодное число кислот 30, содержание высоконепредельных соединений 1 %; *2* — иодное число 20; *3* — иодное число 10; *4* — иодное число 2.

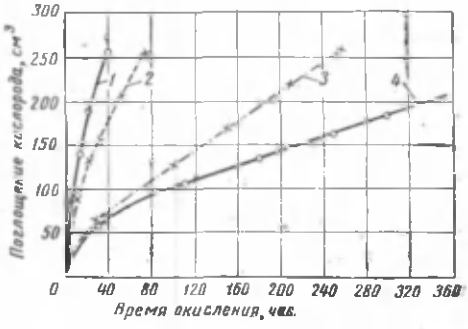


Рис. 122. Влияние материала сосуда, используемого для получения мыл жирных кислот, на окисляемость натриевых смазок.

1 — дистиллированные кислоты, железный сосуд; *2* — фракционированные кислоты, железный сосуд; *3* — дистиллированные кислоты, сосуд из нержавеющей стали; *4* — фракционированные кислоты, сосуд из нержавеющей стали.

компоненты, соприкасавшиеся с железом, имеют более низкую стабильность к окислению.

Для повышения стабильности натриевых смазок необходимо применять ингибиторы окисления. Присадку обычно добавляют в варочный котел вместе с последней порцией масла, когда температура достаточна для тщательного перемешивания содержимого котла. Фрезер [26] утверждает, что антиокислительные присадки могут вводиться в охлажденные консистентные смазки после растворения в соответствующих растворителях. Концентрированные растворы ингибиторов окисления могут вводиться в консистентные смазки при их перетирании.

Фрезер высказывает следующие соображения о применении ингибиторов окисления: «Незначительное изменение кислотности смазки (перемена реакции со щелочной на кислую) может свести к нулю действие эффективной антиокислительной присадки. Изменение содержания воды также оказывает сильное влияние на эффективность действия присадки».

Высказанные выше положения могут быть дополнены результатами исследований, проведенных Бирбоуером и Морвеем [6], которые утверждают следующее: «Установлено, что выбор ингибитора окисления зависит от содержания в смазке следов свободных кислот или щелочей. В консистентных смазках, содержащих свободные кислоты, эффективность действия ингибиторов фенольного типа значительно выше, чем аминосоединений. В случае щелочной реакции смазок, т. е. при наличии свободных щелочей, аминосоединения превосходят по эффективности ингибиторы фенольного типа».

Большинство товарных натриевых смазок не содержит никаких антиокислительных присадок, тем не менее их эксплуатационные свойства в отношении антиокислительной стабильности вполне удовлетворительны.

Защитные свойства

Как правило, консистентные смазки, отличающиеся высокой водоупорностью, имеют плохие защитные свойства в присутствии воды [19]. Натриевые смазки растворяются в воде и поэтому могут быть полностью вымыты из подшипников, что приведет к коррозии металлических поверхностей. Однако до тех пор, пока натриевые смазки не удалены из подшипника, они эффективно предотвращают ржавление.

Для улучшения антикоррозионных свойств натриевых смазок могут использоваться специальные присадки. Практически такие присадки используются редко.

Все сказанное относится и к консистентным смазкам на смешанных мылах с преобладающим содержанием натриевого мыла.

Смешиваемость с другими смазками

В предыдущих главах указано, что некоторые мыла при введении их в смазки, загущенные другими мылами, играют роль модификаторов структуры. Поэтому можно было предположить, что в результате смешения консистентных смазок, загущенных мылами различных металлов, будут наблюдаться изменения структуры смазок. Наблюдения в реальных условиях эксплуатации подтвердили правильность этого предположения.

В работе Прудфута [79] показано, что для изменения структуры смазки достаточно присутствие незначительного количества другой консистентной смазки. При испытании одной натриевой смазки на стенде в подшипниках качения [установка CRC (см. разд. 17 гл. 21)], были получены удовлетворительные результаты. Добавление к ней всего 5% кальциевой смазки привело к тому, что первая смазка не выдержала испытания.

Можно указать также на следующий пример. Микропенетрация одной натриевой смазки при испытании в роликовом приборе Шелл увеличивается от 130 до 180. При добавлении к ней 10% алюминиевой смазки соответствующие значения микропенетрации равняются 125 и 220.

Дополнительные характеристики

Иногда для характеристики натриевых консистентных смазок используют термины (маслянистость, когезия, адгезия, прочность смазочной пленки), не имеющие строго определенного значения, поскольку отсутствуют количественные методы оценки этих параметров. Следует оговориться, что прочность смазочной пленки может быть определена до некоторой степени на одном из приборов для оценки противозадирных свойств смазочных материалов.

В некоторых случаях говорят об испаряемости натриевых смазок, однако это в первую очередь относится к свойствам масла, на котором изготовлена смазка.

Весьма важным требованием к качеству консистентных смазок является отсутствие в них механических примесей. Густавсон [31] утверждает, что 90% всех неполадок, связанных с применением в подшипниках качения консистентных смазок, объясняется присутствием в смазках механических примесей. Заводы, выпускающие подшипники качения, требуют, чтобы количество твердых частиц размером 5—20 μ в 1 $см^3$ смазки не превышало 5000 размером 20—50 μ — 2000 и 50—75 μ — 50.

Для удовлетворения этих требований может потребоваться фильтрация масел и жиров, применяемых в производстве консистентных смазок, а также фильтрация готовой смазки.

9. НАПОЛНИТЕЛИ В НАТРИЕВЫХ СМАЗКАХ

В натриевые смазки иногда вводят наполнители. Однако использование наполнителей для натриевых смазок не получило такого широкого распространения, как в случае кальциевых смазок. Это объясняется отчасти тем, что натриевые смазки в большинстве случаев используются в подшипниках качения, применение же наполнителей в этом случае не рекомендуется. Следует отметить, однако, существование натриевых смазок для подшипников ступиц колес, содержащих в качестве наполнителя тонкоизмельченную окись цинка.

В патентах, относящихся к применению наполнителей, обычно имеются в виду различные мыльные консистентные смазки. Так, Мальц [52] указывает, что добавление от 5 до 25% коллоидальной окиси титана к кальциевым, натриевым или литиевым смазкам повышает их температуру каплепадения и консистенцию и улучшает противоизносные свойства смазок. Такие смазочные материалы целесообразно применять в подшипниках, работающих при высоких температурах.

В состав не растворимой в бензине смазки [76] входит 32% твердого натриевого мыла, 52% мягкого калиевого мыла, 4% чешуйчатого графита и 12% глицерина.

Смазочные материалы для кузнечных прессов, удаляемые с металлических поверхностей путем их смывания водой [20], часто содержат натриевые мыла и наполнители. Одна из таких смазок, применяемая в процессе фасонной штамповки изделий из магния и его сплавов [20], состоит из 50—70 частей порошкообразного алюминия с частицами размером от 120 до 400 меш, 20—30 частей натриевого или калиевого мыла пальмитиновой или стеариновой кислоты и 10—20 частей гидрированного хлопкового масла, лярдового масла или масла земляных орехов.

10. ПРИМЕНЕНИЕ НАТРИЕВЫХ СМАЗОК

Натриевые консистентные смазки широко применяют при температурах до 150°. Относительно максимально допустимой температуры их применения единое мнение отсутствует. Мак Конвилл [46] утверждает: «Верхний температурный предел работоспособности натриевых или натриево-кальциевых консистентных смазок равняется 80° при непрерывной и 95° при периодической работе узлов трения. В руководстве по подбору смазок для шариковых и роликовых подшипников указывается, что высокотемпературные натриевые смазки должны обеспечивать эффективную смазку подшипников при температурах от 18 до 150°. В журнале Lubrication [43, стр. 84] указывается, что верхний температурный предел работоспособности волокнистых и гладких натриевых смазок при непрерывной эксплуатации лежит между 150 и 230°. Ввиду разнообразия рецептур и условий применения натриевых смазок невозможно указать твердый температурный интервал их работоспособности.

Адамс и Колледжмен [2], изучая консистентные смазки, удовлетворяющие требованиям спецификации AN-G-5a, показали возможность получения высококачественных натриевых консистентных смазок. Эти авторы утверждают: «Сравнительные стендовые испытания показывают, что сроки службы смазок при 135, 150 и 165° относятся друг к другу как 4 : 2 : 1». Установлено также, что высококачественные консистентные смазки обеспечивают работу шарикоподшипников электромоторов при температуре 100° в течение по крайней мере 4000 час., а многие консистентные смазки и в течение более длительного периода.

Здесь уместно напомнить, что коротковолокнистые натриевые смазки и смазки с гладкой текстурой применяют обычно в подшипниках качения, работающих с низкими и средними скоростями при разных нагрузках.

Натриевые консистентные смазки в течение многих лет являлись стандартными смазочными материалами для подшипников ступиц колес. Стандартами General Motors 4613-M и 4616-M предусматривается применение натриевых или натриево-кальциевых смазок. Согласно спецификации MIL-G-2108 в состав смазки должно входить чистое натриевое мыло или смесь натриевого мыла и до 2% кальциевого или алюминиевого мыла.

Длинноволокнистые консистентные смазки для карданных шарниров старого типа изготовляли на натриевых мылах некоторых непредельных жиров.

Большие количества натриевых смазок применяли и применяют для смазки узлов трения шасси легковых и грузовых автомобилей, а также сельскохозяйственных машин.

Мягкие натриевые консистентные смазки применяют в различных отраслях промышленности. Некоторые сорта натриевых смазок используют в текстильной промышленности частично из-за того, что такие смазки могут быть легко удалены с тканей путем их промывки в воде. В подшипниках качения подвижного состава железных дорог успешно применяют натриевые смазки с пенетрацией от 355 до 385. Для смазки шестеренных передач в отдельных случаях употребляют мягкие натриевые смазки.

Брикетные консистентные смазки почти всегда относятся к классу натриевых. Их применяют в узлах трения кулисных механизмов паровозов, в подшипниках сушильных валов бумажных машин, в подшипниках некоторых механизмов цементных заводов и т. п.

11. НАТРИЕВО-КАЛЬЦИЕВЫЕ СМАЗКИ

Введение небольших количеств кальциевого мыла в натриевые консистентные смазки широко распространено. Основной целью добавки кальциевых мыл, очевидно, является укорочение длины мыльных волокон смазки. В некоторых спецификациях на смазки для подшипников колес автомобиля предусматривается использование для загущения масел смеси этих двух мыл. Так, в технических условиях фирмы General Motors 4616-M указывается, что в состав гладких смазок для подшипников колес автомобиля должно входить от 13 до 15% натриевого и от 2,5 до 3,5% кальциевого мыла. В технических условиях 4617-M также регламентировано содержание в гладкой коротковолокнистой консистентной смазке 11—13% натриевого и 3—4% кальциевого мыла.

Государственная спецификация MIL-G-2108 от 7 апреля 1950 г. на консистентные смазки для подшипников колес автомобилей предусматривает использование для загущения смазочных масел натриевых мыл высших жирных кислот, при этом допускается введение в смазку не более 2% кальциевого или алюминиевого мыла или смеси этих мыл.

Ниже мы рассмотрим отдельные рецептуры натриево-кальциевых смазок, содержащих лишь небольшие количества кальциевого мыла. С целью получения консистентной смазки для шариковых и роликовых подшипников [24] кубовый остаток, образующийся при перегонке жирных кислот гидрированного рыбьего жира, растворяют в минеральном масле и омыляют в присутствии избытка каустической соды. После завершения омыления избыток свободной щелочи (0,5—5%) нейтрализуют жирными кислотами. В конце процесса изготовления смазки в нее вводят небольшое количество кальциевого мыла.

В состав другой консистентной смазки для шариковых подшипников [6] входит 15,5% натриевого и 3% кальциевого мыла, полученных

на базе животных жиров, мидконтинентское масло ($\nu_{37,8^\circ} = 45$ *сст*) и 0,6% свободной гидроокиси натрия. Для повышения антиокислительной стабильности смазки в нее вводят 0,1% фенил-*α*-нафтиламина или гваякола. Вследствие сильнощелочной реакции этой консистентной смазки первая присадка, относящаяся к классу аминов, более эффективна в ней, чем фенольные антиокислители.

Консистентная смазка для шарикоподшипников, предложенная Лиэ [41], имеет следующий состав (в *кг*):

стеариновая кислота однократного прессования	4,72
гашеная известь	0,09
сухая каустическая сода	0,73
натриевые мыла нефтяных сульфоновых кислот	1,54
масло SAE 50	7,53
масло SAE 10	31,57

Для получения смазки смесь стеариновой кислоты и сульфоната натрия разбавляют в варочном котле примерно равным количеством масла и нагревают до 105—110°. Затем в котел добавляют известь и после окончания образования кальциевого мыла постепенно приливают раствор каустической соды крепостью 42° Bé. Температуру в котле поддерживают на уровне 105—115° до получения густой мыльной основы. Затем температуру медленно повышают до 140—150° и поддерживают на этом уровне до тех пор, пока в котле не образуется коротковолокнистая плотная и пластичная мыльная масса. После этого в котел добавляют остаток масла. До окончания введения в котел масла температура в нем должна быть примерно 120°. В этот момент в рубашку котла вводят воду и смазку при перемешивании охлаждают с максимально возможной скоростью. На этой же стадии в смазку вводят необходимые антиокислительные присадки и направляют ее на упаковку.

Некоторое распространение получили брикетные натриево-кальциевые смазки. Мэррей и Тейер [74] описывают смазку, в состав которой входят 12,5% гидрированного рыбьего жира, 12,5% животного жира, 4,75% каустической соды, 60,75% масла ($\nu_{37,8^\circ} = 38{,}6$ *сст*) и 9,5% кальциевой консистентной смазки с пенетрацией 130—160.

Огден и сотрудники [76а] опубликовали рецептуру аналогичной смазки, отличающейся от предыдущей тем, что в нее вместо кальциевой смазки добавляют кальциевые мыла животных жиров. При производстве этой смазки в котел загружают 80% минерального масла и все необходимое количество животных и гидрированных рыбьих жиров. Затем туда же вводят 50%-ный раствор каустической соды, смесь нагревают примерно до 150° и добавляют к ней кальциевое мыло животного жира. После быстрого обезвоживания мыльной основы при 175° ее разбавляют остатком масла. Подогрев содержимого котла продолжают до достижения температуры 245°, после чего смазку разливают на противни.

Смитом и сотрудниками [88] были разработаны губчатые брикетные смазки, пригодные для смазывания узлов трения в широком интервале температур. Эти смазки получают загущением минерального масла (70—85%) смесью натриевых и кальциевых мыл (10—25%). В состав смазок входит также 0,2—2,5% продуктов омыления карнаубского воска и 0,2—0,4% избытка щелочи, присутствующей в виде углекислого или двууглекислого натрия. Для производства этих смазок используют масла, получаемые из нефтей побережья Мексиканского залива, или мидконтинентское масло селективной очистки вязкостью при 37,8° от 20 до 32 *сст*. Натриевые и кальциевые мыла могут быть получены на животных жирах, стеариновой кислоте или гидрированных жирных кислотах. Продукты омыления карнаубского воска наряду со спиртами содержат мыла некоторых органических кислот. Избыток щелочи, необходимый для предотвра-

щения вытекания смазки из подшипников при высокой температуре, можно регулировать добавлением в смазку карбоната натрия или продувкой ее углекислым газом. Расход смазки в узлах трения при 160° составляет от 20 до 45 *г/час*.

12. НАТРИЕВО-АЛЮМИНИЕВЫЕ СМАЗКИ

В натриевые консистентные смазки иногда входят незначительные количества алюминиевых мыл. Такие добавки благодаря присутствию в алюминиевых мылах свободных жирных кислот могут служить модификаторами структуры.

Почти во всех случаях для этих целей применяют готовые алюминиевые мыла. Мак Ки [49] разработал ряд методов получения смешанных натриево-алюминиевых консистентных смазок. Одна из предлагаемых им смазок имеет следующую рецептуру (в *кг*):

стеариновая кислота	45
животный жир	45
минеральное масло $\nu_{98,9^\circ} = 32$ *сст*	90
каустическая сода (в виде раствора крепостью 35° Bé)	19
сульфат алюминия (в виде раствора в 75 *л* воды)	24,5

Для получения этой смазки стеариновую кислоту, животный жир и масло загружают в варочный котел и нагревают до температуры плавления жировых материалов. Затем в котел при непрерывном перемешивании и подогреве заливают раствор каустической соды. После начала омыления жира туда же медленно добавляют сульфат алюминия. Процесс обезвоживания проводят при 190—220°. Охлажденную смазку направляют на упаковку.

Предлагают, что при нагреве до 190—220° возможен распад алюминиевых мыл с образованием кетонов. Было замечено также, что избыток гидроокиси натрия реагирует с частью сульфата алюминия. При этом образуется гидроокись алюминия или алюминат натрия. Исходя из этого, утверждают, что готовая смазка содержит кетоны пальмитиновой, олеиновой и стеариновой кислот; натриевые мыла тех же кислот; глицерин; безводный сульфат натрия и соединения алюминия (по-видимому, гидрат окиси, окись или алюминаты).

Консистентная смазка, полученная по методу Мак Ки, имеет гладкую текстуру. Ее температура плавления 190—220°. Обезвоженная смазка имеет нейтральную реакцию и не растворяется в воде и абсолютном спирте.

Ягл [108] получил прозрачную натриево-алюминиевую консистентную смазку с гладкой текстурой. Точный состав смазки не опубликован, однако известно, что при ее изготовлении можно применять разнообразные жировые материалы. Указывают также, что в состав омыляемых материалов должно входить не более 30% канифоли. Для изготовления смазки могут быть использованы глицериды жирных кислот, однако очевидно, что при необходимости получения прозрачной гладкой смазки содержание глицеридов должно быть минимальным.

Способ производства этой смазки заключается в омылении жирового материала в присутствии части масла каустической содой (избыток около 20%). После подогрева мыльной основы до 175° и введения в котел дополнительной порции масла туда же добавляют 5—6% алюминиевого мыла (считая на омыляемые жиры). В это же время проводят обезвоживание смазки. После добавления в котел остатка масла готовую смазку при температуре около 175° сливают на противни. Охлажденные лепешки консистентной смазки перетирают для образования гладкой структуры.

Готовая смазка, содержащая 6% мыла, имеет пенетрацию после перемешивания 275 и температуру каплепадения 150°. В связи с тем, что получение смазки проводится в присутствии большого избытка каустической соды, некоторая часть последней взаимодействует со свободными жирными кислотами, всегда присутствующими в алюминиевых мылах.

Консистентные смазки, содержащие натриево-алюминиевое мыло, не содержат избытка щелочи. Бирбоуэр и Морвей [6] описывают смазку для шарикоподшипников, получаемую загущением мидконтинентского масла ($\nu_{37,8°} = 45$ *сст*) 14% стеарата натрия и 0,5% стеарата алюминия. В состав смазки входит также 0,1% свободной стеариновой кислоты. Для улучшения антиокислительных свойств смазки к ней добавляют соответствующие присадки, предпочтительно относящиеся к классу фенолов, как более эффективных в кислой среде по сравнению с присадками типа аминов.

По данным Фрезера [27], добавка алюминиевых мыл в натриевые смазки, охлаждаемые на противнях и подвергающиеся перетирке, увеличивает коллоидную стабильность смазок при хранении. Рекомендуемая рецептура такой смазки приводится ниже (в %):

натриевые мыла жирных кислот гидрированного рыбьего жира	2,5
натриевые мыла гидрированного рыбьего жира	1
натриевые мыла касторового масла	0,25
натриевые мыла гидрированного касторового масла	0,25
натриевые мыла канифоли	0,2
алюминиевые мыла гидрированного касторового масла	0,3
стеарат алюминия	0,2
масло из нефтей побережья Мексиканского залива ($\nu_{37,8°} = 20,7$ *сст*)	15,0
масло из нефтей побережья Мексиканского залива ($\nu_{37,8°} = 800$ *сст*)	79,65

При получении этой консистентной смазки к нагретой смеси натриевых мыл и маловязкого масла добавляют алюминиевые мыла. После образования однородного мыльного расплава, имеющего вид липкой массы, в котел при непрерывном перемешивании медленно добавляют остаток масла. Полученную смесь нагревают до 175—210° и сливают из котла при 175—182°.

Пенетрация готовой смазки после перемешивания равна 310—325, а температура каплепадения 150°. При отсутствии в составе этой смазки алюминиевого мыла гидрированного касторового масла образование структуры затрудняется, что связано с отделением масла из мыльной основы смазки.

В состав одного из смазочных материалов, используемых при бурении [28], входит 45—52% натриевой консистентной смазки, 36—43% твердого парафина, 12% скипидара и 0,25—0,5% алюминиевого мыла.

13. НАТРИЕВО-БАРИЕВЫЕ СМАЗКИ

Бирбоуер и Морвей [6] получали консистентную смазку для шарикоподшипников, в состав которой входит 21,25% стеарата натрия, 2,75% стеарата бария, 0,14% свободной гидроокиси натрия и мидконтинентское масло ($\nu_{37,8°} = 45$ *сст*).

Высокотемпературная смазка для шарикоподшипников, разработанная Баткоском [18] и изготовляемая на нафтеновом масле, содержит натриевые мыла частично гидрированного рыбьего жира (15%), 12-оксистеариновой кислоты (5%) и себациновой кислоты (0,5%). Кроме того, в смазку вводят стеарат бария (1%). Пенетрация этой смазки после перемешивания равняется 130, а температура каплепадения превышает 260°. Качество смазки и ее коллоидная стабильность остаются удовлетворитель-

ными как при медленном охлаждении в противнях, так и при быстром охлаждении.

О'Галлоран [77] предложил смешивать натриево-бариевую и комплексную натриевую консистентные смазки. Первую смазку готовят загущением масла ($\nu_{98,9^\circ} = 4{,}8$ *сст*, индекс вязкости 92) 16,5% смеси натриевого и бариевого мыл (взятых в соотношении 18 : 1) жирных кислот гидрированного рыбьего жира.

Готовая натриево-бариевая консистентная смазка имеет пенетрацию после перемешивания 295 и температуру каплепадения 165°. Эту смазку смешивают с комплексной натриевой смазкой в отношении 75 : 25. При испытании на водоупорность по методу AN-G-5a потеря смазки в весе практически отсутствовала.

О'Галлоран [78], используя смешанные натриево-бариевые мыла соответствующих жирных кислот, получал консистентные смазки, работоспособные в широком диапазоне температур. Состав одной из таких смазок (в %) приводится ниже:

предельные жирные кислоты	15
гидроокись натрия	2
октагидрат гидроокиси бария	0,9
масляный дистиллят фенольной очистки из нефтей побережья Мексиканского залива ($\nu_{98,9^\circ} = 3$ *сст*)	12,4
фенил-α-нафтиламин	0,4
масляный дистиллят фенольной очистки из западновиргинских нефтей ($\nu_{98,9^\circ} = 5{,}4$ *сст*)	69,3

Для получения этой смазки 10%-ный водный раствор гидроокиси бария приливают к смеси жирных кислот и масляного дистиллята из нефтей побережья Мексиканского залива, предварительно подогретой в варочном котле до 65°. Полученную смесь перемешивают в течение 15 мин., после чего в котел заливают 30%-ный раствор гидроокиси натрия. После обезвоживания в котел вводят остаток масла и содержимое котла нагревают до 205°. Соотношение компонентов в смазке регулируют таким образом, чтобы содержание в ней свободных кислот в пересчете на олеиновую кислоту к этому моменту составляло не более 0,4%. После добавки антиокислительных присадок смазку разливают на противни слоем в 12,5 *см*. Для определения механической стабильности смазки после ее охлаждения она в течение 10—16 час. подвергается 60 000-кратному перемешиванию в мешалке от пенетрометра с механическим приводом.

О'Галлоран изготовил 12 образцов натриево-бариевых консистентных смазок, различающихся по составу жирных кислот, использованных для их приготовления. Данные о составе кислот, пенетрации и структуре смазок представлены в табл. 77.

В результате проведенной работы было установлено, что для получения консистентных смазок этого типа с максимальной механической стабильностью в них не должно быть кислот с длиной цепи C_{18} и выше. Целесообразно вводить в них от 10 до 30% жирных кислот, длина цепи которых на 4 атома С короче по сравнению с кислотами, присутствующими в преобладающем количестве.

Морвей и сотрудники [64] доказали необходимость точного регулирования температурного режима охлаждения при производстве натриево-бариевой консистентной смазки следующего состава (в %):

гидрированный рыбий жир	15
кислоты гидрированного рыбьего жира	5
гидроокись натрия	2,4
октагидрат гидроокиси бария	3,2
мидконтинентское масло ($\nu_{98,9^\circ} = 5{,}8$ *сст*)	74,4

При получении этой смазки жирные кислоты и их глицериды омыляют в присутствии равного количества минерального масла. К жировым мате-

Таблица 77

Влияние молекулярного веса жирных кислот на механическую стабильность натриево-бариевых смазок [78]

№ образца	Содержание жирных кислот в жировых материалах, %						Пенетрация после 60 000-кратного перемешивания	Текстура
	C_{12}	C_{14}	C_{16}	C_{18}	C_{20}	C_{22}		
1	6,1	89,7	3,7	—	—	—	Мыла не диспергируются в масле	—
2	24,9	37,6	30,6	3,4	—	—	То же	—
3	—	15,8	56,6	20,4	3,4	1,2	350	Полужидкая
4	—	1,2	20,4	76,8	—	—	348	»
5	—	—	55	45	—	—	361	Неудовлетворительная
6	—	7,3	31	23,7	21,8	12	365	»
7	—	1,7	13,3	16,9	37,4	28,4	370	»
8	3	45,6	12,2	38,4	—	—	Жидкая	»
9	—	—	—	11,7	—	87	310	Удовлетворительная
10	0,6	10,1	18,7	69	—	—	305	»
11	1,8	27,8	15,4	53,6	—	—	334	»
12	7,5	12,1	23,5	54,8	—	—	310	»

риалам вначале добавляют гидроокись бария, а затем гидроокись натрия. Готовую мыльную основу смазки обезвоживают при температуре ниже температуры плавления мыла. Затем к ней добавляют остаток масла и полученную смесь нагревают до 205°. Половину полученной горячей смазки прокачивают через холодильник со скоростью 0,33 *кг/мин*, чтобы температура смазки на выходе равнялась 18°. Остаток смазки разливают на противни и охлаждают в стационарных условиях. Охлажденную смазку, снятую с противней, подвергают механической обработке. Получаемая при этом консистентная смазка близка по свойствам к смазке, пропущенной через холодильник. Как видно из данных, приведенных на рис. 124, охлаждение в холодильнике позволяет получить смазку с высокой механической стабильностью.

В заключение можно указать, что консистентные смазки общего назначения, подобные рассмотренным в этом разделе, могут быть получены при различном соотношении гидроокисей бария и натрия, используемых для приготовления мыльных загустителей.

14. НАТРИЕВО-ЛИТИЕВЫЕ СМАЗКИ

Такие смазки из-за высокой стоимости литиевых мыл мало распространены и почти не изучены. Все же Ирл [22] указывает на возможность применения натриево-литиевых мыл в качестве загустителя смазочных масел при получении консистентных смазок. Известны рецептуры двух натриево-литиевых смазок. В состав одной из них входят натриевые

(18,48 части) и литиевые (17,52 части) мыла смеси жирных кислот. В другом случае применяют смесь натриевых (13,4 части) и литиевых (4,6 части) мыл тех же кислот.

15. НАТРИЕВО-СВИНЦОВЫЕ СМАЗКИ

Введение свинцовых мыл в натриевые консистентные смазки преследует цель улучшения их противоизносных свойств. Ван Ганди [103] рекомендует применять смазку для кулисного механизма паровозов, имеющую следующий состав (в %):

животный жир	40
каустическая сода	8
свинцовое мыло (тип не указан)	10
цилиндросток	33
вода	9

Фрезер [27] добавлял в натриевые консистентные смазки различные количества свинцового мыла гидрированной рицинолевой (12-оксистеариновой кислоты). Равные количества мыльно-масляных концентратов, содержащих 0,5% свинцового мыла 12-оксистеариновой кислоты и 10,5% натриевого мыла, смешивали, расплавляли и при температуре 120° разливали на противни. Температура плавления готовой смазки равнялась 180°, а пенетрация после перемешивания 240.

Смеси консистентных смазок, содержащих свинцовые и натриевые мыла, могут быть приготовлены и на холоду. Такие смеси прозрачны и имеют гладкую текстуру. При подогреве выше температуры плавления и последующем охлаждении они сильно размягчаются и приобретают зернистую текстуру.

Морвеем и Боллом [68] были получены натриево-свинцовые консистентные смазки, пригодные для смазки тяжелонагруженных зубчатых передач и узлов трения шасси. В этом случае смесь натриевого мыла сурепного масла (8—18%), минерального масла (20—50%) и сульфоната натрия (0,1—1%) нагревают до 260°. К горячей смеси добавляют 30—60% окисленного битума ($\nu_{98,9^\circ}$ = 20—1100 *сст*), охлаждают ее до 105°, после чего добавляют в смазку от 8 до 12% олеата свинца.

16. НАТРИЕВЫЕ СМАЗКИ НА СМЕШАННЫХ МЫЛАХ

В литературе описана [94] прозрачная консистентная смазка для подшипников качения, получаемая при загущении минерального масла безводным натриевым мылом с добавкой 0,5—1% мыла бериллия, магния, цинка, кадмия или олова.

Циммер и сотрудники [113] описали консистентную смазку, получаемую загущением масла с низкой температурой застывания 10—25% натриевого мыла и 0,25—1% мыла амфотерного металла. В состав аналогичной смазки [98] входит от 74 до 89,75% смазочного масла с низкой температурой застывания, 10—25% натриевых мыл в основном эруковой кислоты и 0,25—1% мыла амфотерного металла предельной жирной кислоты.

Баткоск [17] утверждает, что при добавлении к натриевым консистентным смазкам магниевых, цинковых или кадмиевых мыл 12-оксистеариновой кислоты их водоупорность значительно повышается. В такие консистентные смазки в качестве антикоррозионной присадки часто вводят сульфонат натрия, хотя необходимость в добавлении такой присадки имеется не всегда. Одна из смазок описанного типа содержит 12% стеарата натрия, 5% оксистеарата кадмия, 3% сульфоната натрия и 80% масла ($\nu_{98,9^\circ}$ = 9,4 *сст*). В состав аналогичной смазки входит всего 1% кадмиевого мыла.

Известна смазка, содержащая стеарат натрия (12%), оксистеарат цинка (3%), сульфонат натрия (3%) и масло (82%). Технология производства смазок на смешанных мылах не описана, однако в случае применения литиевых мыл смесь всех компонентов смазки должна быть нагрета в одном котле.

17. НАТРИЕВЫЕ СМАЗКИ НА КОМПЛЕКСНЫХ МЫЛАХ

Научно обоснованное применение комплексных мыл для загущения смазочных жидкостей с целью получения консистентных смазок получило распространение относительно недавно. В некоторых случаях и в прошлом практически использовали такие мыла. Мак Ки [48], применяя при производстве консистентных смазок натриевые мыла, не содержащие гидрированных жиров, нагревал смесь этих мыл с минеральным маслом до температур выше 260°. Он сообщает, что при подогреве смеси, содержащей 15—25% мыла, до 230° может быть получена консистентная смазка с температурой плавления от 210 до 215°. При подогреве той же самой смеси до 260° температура плавления смазки повышается до 230—235°.

Мусселман [75] подтвердил, что температура плавления натриевых смазок, сваренных при более высоких температурах (230°), примерно на 30° выше, чем смазок, приготовленных при более низких температурах (150°).

Увеличение температуры плавления смазок связано с образованием при высоких температурах некоторых низкомолекулярных кислых продуктов, которые, взаимодействуя со щелочью, образуют комплексные мыла. Последние в большинстве случаев повышают температуру каплепадения консистентных смазок по сравнению со смазками, приготовленными на нормальных мылах.

Методика производства консистентных смазок, загущаемых мылами щелочных металлов, разработанная Дилуэртом и сотрудниками [21], несомненно, способствует образованию комплексных мыл. Омыляемый материал в этом случае представляет собой смесь жира американских сельдей и жирных кислот гидрированного сельдяного жира. Иодное число смеси равняется 90. После приготовления мыла и его обезвоживания мыльно-масляную смесь, содержащую избыток гидроокиси натрия, нагревают до 200° и выдерживают в автоклаве под давлением от 3,5 до 8 *кг/см²* в течение 5—20 час.

Учитывая результаты указанных выше работ, в настоящее время в консистентные смазки вводят небольшие количества низкомолекулярных кислот или их солей. Небольшие добавки силиката натрия использовались для улучшения качества консистентных смазок Рикетсом [81]. Морвей и Даниэлс [62] установили, что температура плавления натриевых смазок повышается в случае добавления к ним при температуре 260° от 0,5 до 5% низкомолекулярных жирных кислот, например, гликолевой или молочной. Добавка таких кислот приводит, по-видимому, к образованию натриевых мыл низкомолекулярных кислот. Введение 2—3% готовых натриевых мыл гликолевой или молочной кислот также увеличивает температуру плавления таких смазок.

Введение 0,1—5% натриевых солей акриловой кислоты в консистентные смазки, загущенные 5—35% натриевых мыл, снижает растворимость последних в воде. В состав консистентной смазки для шариковых подшипников, разработанной Морвеем, входят: акриловая кислота (2%), олеиновая кислота (10%), жирные кислоты гидрированного рыбьего жира (10%), гидроокись натрия (5,4%) и масло вязкостью 108 *сст* при 37,8° (72,6%). Эта консистентная смазка не разжижается и не приобретает вязкую, каучукоподобную текстуру при высоких температурах. Присутствие акрилата натрия повышает температуру каплепадения,

понижает пенетрацию, улучшает водоупорность и коллоидную стабильность этой смазки.

С целью повышения качества консистентных смазок для кулисных и дышловых механизмов локомотивов Свенсон [99] вводил в них натриевые мыла низкомолекулярных алифатических кислот и сульфонат натрия. Морвей [67] упоминает о применении при изготовлении натриевых смазок смесей высоко- и низкомолекулярных (например, уксусной или акриловой) кислот. Молярное соотношение высоко- и низкомолекулярных кислот равняется 2 : 1. Для получения консистентных смазок используют также смеси натриевых мыл высших жирных кислот с натриевыми солями гетероциклических карбоновых кислот с пятичленным кольцом, например, фуранкарбоновой кислоты [65, 66].

На некоторые преимущества натриевых консистентных смазок, содержащих мыла как высоко-, так и низкомолекулярных жирных кислот, указывается в патенте О'Галлорана [77]. В частности, отмечается, что такие смазки обладают превосходными смазочными свойствами, а также высокой механической, коллоидной и антиокислительной стабильностью. Комплексные мыла, образуемые высокомолекулярными мылами и низкомолекулярными солями, очень плохо растворимы в парафиновых маслах. Поэтому они не могут применяться для загущения масел с высоким индексом вязкости.

В главе, посвященной комплексным консистентным смазкам, рассмотрены отдельные рецептуры и детали производства таких консистентных смазок. Здесь следует упомянуть еще об одной смазке этого типа. Морвей и Матужак [69] установили, что высокотемпературные консистентные смазки могут быть получены при загущении смазочных масел смесью высокомолекулярных металлических мыл главным образом предельных жирных кислот с модификаторами структуры. Последние являются продуктами реакции между акролеином, димером акролеина или смесью этих соединений и гидроокисями металлов (например, каустической содой). Более подробные сведения о свойствах и производстве смазок на комплексных мылах приведены в гл. 16.

ЛИТЕРАТУРА

1. Adams Elmer W. and Brunstrum Lawrence C. U. S. Pat. 2229030, jan. 21, 1941.
2. Adams Robert C. and Collegemann. Inst. Spokesman, 11, No. 2, 4—5, 8—12, 1947.
3. Auld Col. S. J. M. Inst. Spokesman, 10, No. 10, 4, 5, 8—11, 1947.
4. Auld S. J. M., Davies H. M. and Ellis E. G. Proc. 3rd World Petroleum Congr., vol. 7, 355, 1951.
5. Bataafsche N. V. de, Petroleum Maatschappij, British Pat. 509976, july 25, 1939.
6. Beerbower Alan and Morway Arnold J. U. S. Pat. 2289748, july 14, 1942.
7. Bondi A. A. U. S. Pat. 2445935, july 27. 1948.
8. Bondi A., Caruso J. P., Fraser H. M., Smith J. D., Abrams S. T., Stross F. H., White E. R. and Wilson J. N. Proc. 3rd World Petroleum Congr., vol. 7, 373—95, 1951.

8a. Bondi A., Cravath A. M., Moore R. J. and Peterson W. H. Inst. Spokesman, 13, No. 12, 12, 1950.

9. Boner C. J. J. Phys. and Colloid Chem., 52, 1383—90, 1948.
10. Bradley Wm. E. U. S. Pat. 2222589, nov. 26, 1940.
11. Brunstrum Lawrence C. and Schmidt Maurice R. U. S. Pat. 1982198, Nov. 27, 1934.
12. Brunstrum Lawrence C. U. S. Pat. 2229367, Jan. 21, 1941.
13. Brunstrum Lawrence C. and Swenson Reuben A. U. S. Pat. 2229368, jan. 21, 1941.
14. Brunstrum Lawrence C. and Adams Elmer W. U. S. Pat. 2229041, Jan. 21, 1941.
15. Brunstrum Lawrence C. and Adams Elmer W. U. S. Pat. 2229042, jan. 21, 1941.
16. Brunstrum Lawrence C. U. S. Pat. 2255278, sept. 9, 1941.

17. Butcosk Richard A. U. S. Pat. 2445936, july 27, 1948.
18. Butcosk Richard A. U. S. Pat. 2495651, jan. 24, 1950.
19. Coordinating Research Council's Report No. CRC-206, 1946.
20. Dietrich Robert L. and Williams Rexford W. U. S. Pat. 2486130, oct. 25, 1949.
21. Dilworth John P., Eckert Geo. W. and Coppoc Wm. J. U. S. Pat. 2626896, jan. 27, 1953.
22. Earle Clarence E. U. S. Pat. 2,293,052, aug. 18, 1942.
23. Farrington B. B. Ann. N. Y. Acad. Sci., 53 (Art. 4), 979-86, 1951.
24. Flint Geo W. and Liehe Hubert J. U. S. Pat. 2318847, may 11, 1943.
25. Ford George F. U. S. Pat. 2619461, Nov. 25, 1952.
26. Fraser H. M. Inst. Spokesman, 5, No. 10, 1—2, 4, 1942.
27. Fraser Harold M., U. S. Pat. 2380096, aug. 7, 1945.
28. Fraser Harold M., U. S. Pat. 2408385, oct. 1, 1946.
29. Gallay Wilfred and Puddington Ira E. U. S. Pat. 2394907, feb. 12, 1946.
30. Graziani O., Haas F. C. and Hetchler J. D. Inst. Spokesman, 14, No. 5, 10—15, 1950.
31. Gustafson J. H. Lubrication Eng., 5, 281, 1949.
32. Hilliker Wm. P. U. S. Pat. 2086870, july 13, 1937.
33. Hotten Bruce W. U. S. Pat. 2577706, dec. 4, 1951.
34. Johnson Claude L. and Altshuler J. Inst. Spokesman, 11, No. 11, 4—9, 20—2, 1948.
35. Jolly Samuel E. and McKee Wesley M. U. S. Pat. 2137494, nov. 22, 1938.
36. Kaufman Gus. U. S. Pat. 1952012, march 20, 1934.
37. Kaufman Gus. U. S. Pat. 1971750, aug. 28, 1934.
38. Klemgard Edwin N., U. S. Pat. 2085533, june 29, 1937.
39. Klemgard E. N. Lubricating Greases, Their Manufacture and Application, New York, Reinhold Publishing Corp., 1937.
40. Knowles Edwin C., Puryear Oney P. and Eckert George W. U. S. Pat. 2600058, june 10, 1952.
41. Liche Hubert J. U. S. Pat. 2394790, feb. 12, 1946.
42. Lincoln Bert H. and Nelson Ernest W. U. S. Pat. 2070014, feb. 9, 1937.
43. Lubrication, The Texas Co., 31, 52, 1945.
44. Maass. Seifensieder Ztg., 66, 172—4, etc. to 825, 1939.
45. McCarthy Paul R. U. S. Pat. 2450149, sept. 28, 1948.
46. McConville H. A. Lubrication Eng., 1, 49, 60, 1945.
47. McKee James, and Eckert Samuel B. U. S. Pat. 1529658, march 17, 1925.
48. McKee James U. S. Pat. 1637703, aug. 2, 1927.
49. McKee James U. S. Pat. 2116209, may 3, 1938.
50. McLennan L. W., and Smith G. H. ASTM Bulletin, 152, 71-5, 1948.
51. McLeod Gordon D. U. S. Pat. 2620301, dec. 2, 1952.
52. Maltz Heinrich. German Pat. 803781, apr. 9, 1952.
53. Manley Frederick T. U. S. Pat. 1550912, aug. 25, 1925.
54. Maxwell T., Inst. Spokesman, 6, No. 8, 1942.
55. Miller Charles A. and Karns Charles B. U. S. Pat. 1973537, sept. 11, 1934.
56. Moore Robert J. and Saarni Wahfrid U. S. Pat. 2588556, march 11, 1952.
57. Moore Robert J. U. S. Pat. 2625510, jan. 13, 1953.
58. Morgan John D. U. S. Pat. 2383916-7, aug. 28, 1945.
59. Morgan John D. and Lowe Russell E. U. S. Pat. 2428123, sept. 30, 1947.
60. Morway Arnold J. and Beerbower Alan. U. S. Pat. 2258301, oct. 7, 1941.
61. Morway Arnold J. and Zimmer John C. U. S. Pat. 2258300, oct. 7, 1941.
62. Morway Arnold J., and Daniels Cloyce R., U. S. Pat. 2468098, apr. 26, 1949.
63. Morway Arnold J. U. S. Pat. 2468099, apr. 26, 1949.
64. Morway Arnold J., Beerbower Alan and Zimmer John C. U. S. Pat. 2497133, feb. 14, 1950.
65. Morway Arnold J. and Young David W. U. S. Pat. 2516136, july 25, 1950.
66. Morway Arnold J. and Kolfenbach U. S. Pat. 2516137, july 25, 1950.
67. Morway Arnold J. U. S. Pat. 2514286, july 4, 1950.
68. Morway Arnold J. and Ball Earl W. U. S. Pat. 2583436, jan. 22, 1952.
69. Morway Arnold J. and Mutuszak Alfred H. U. S. Pat. 2591586, apr. 1, 1952.

70. Morway Arnold J. U. S. Pat. 2610947, sept. 16, 1952.
71. Morway Arnold J. and Smith Paul V. U. S. Pat. 2612472-3, sept. 30, 1952.
72. Murphree E. V. and Sweeney William J. U. S. Pat. 2144077, jan. 17, 1939; 2191675, feb. 27, 1940.
73. Murphree E. V. and Sweeney W. J. Canadian Pat. 426011, March 6, 1945.
74. Murrey George W. and Thayer Chester D. U. S. Pat. 2449312, Sept. 14, 1948.
75. Musselman John M. Paper, NLGI Annual Meeting, oct. 1950.
76. Nordstrom Sven Johan. U. S. Pat. 1514095, Nov. 4, 1924.
76a. Ogden Albert B., Butcosk Richard A. and Williams Raymond C. U. S. Pat. 2588326, march 4, 1952.
77. O'Halloran Rosemary. U. S. Pat. 2588279, march 4, 1952.
78. O'Halloran Rosemary U. S. Pat. 1588280, march 4, 1952.
79. Proudfoot D. G. Inst. Spokesman, 15, No. 9, 8—15, 1951.
80. Puryear Oney P. and Bray Malcolm D. U. S. Pat. 2542570, feb. 20, 1951.
81. Ricketts Vernon L. U. S. Pat. 2182137; Canadian Pat. 386507, jan. 23, 1940.
82. Roehner T. G. and Robinson R. C. Inst. Spokesman, 10, No. 12, 4—6, 8—10, 1947.
83. Roehner Theodore G. and Murrey George W. U. S. Pat. 2441720, may 18, 1948.
84. Ibid., 2487376, nov. 8, 1949.
85. Ibid., 2487377, nov. 8, 1949.
86. Ibid., 2487378, nov. 8, 1949.
87. Ibid., 2487379, nov. 8, 1949.
88. Smith Herschel G., Hill Mark L. and Peck Carl M. U. S. Pat. 2442828, june 8, 1948.
89. Smith T. G., Amott E. and McLennan L. W. Inst. Spokesman, 14, No. 4, 10—17, 1950.
90. Sproule Lorne W. and Higgins Edmund J. U. S. Pat. 2251528, aug. 5, 1941.
91. Sproule Lorne W. and King Laurence F., U. S. Pat. 2591630, apr. 1, 1952.
92. Standard Oil Development Co., British Pat. 496331, nov. 29, 1938.
93. Ibid., 537615, june 30, 1941.
94. Ibid., 559860, march 8, 1944.
95. Ibid., 582501, nov. 19, 1946.
96. Swenson Reuben A. U. S. Pat. 2352811, july 4, 1944.
97. Ibid., 2413121, dec. 24, 1946.
98. Ibid., 2413122, dec. 24, 1946.
99. Ibid., 2487080, nov. 8, 1949.
100. Taszlicki N. Swiss Pat. 157953.
101. Thompson-Houston, French Pat. 808046.
102. Valentine Irving R., U. S. Pat. 2088452, july 27, 1937.
103. Van Gundy Morris C. U. S. Pat. 1477611, dec. 18, 1923.
104. Van Gundy Morris C. and Scanlin Joseph R. U. S. Pat. 1599854, sept. 14, 1926.
105. Van Gundy Morris C., Kaufman Gus and Hendrey Walter B. U. S. Pat. 2198567, apr. 23, 1940.
106. Walker Louis A. U. S. Pat. 2186514, jan. 9, 1940.
107. Woods Harold A. and Edgar John A. U. S. Pat. 2629694, feb. 24, 1953.
108. Yagle Leonard W. U. S. Pat. 2186514, jan. 9, 1940.
109. Zimmer John C. and Morway Arnold J. U. S. Pat. 2265791, dec. 9, 1941.
110. Ibid., 2360631, oct. 17, 1944.
111. Zisman Wm. A. and Hain Geo. M. U. S. Pat. 2448567, sept. 7, 1948.
112. Zimmer J. C. and Patberg J. B. Inst. Spokesman, 9, No. 4, and 5, 1945.
113. Zimmer John C. and Morway Arnold J. U. S. Pat. 2360631, oct. 17, 1944.

ГЛАВА 12

СВИНЦОВЫЕ КОНСИСТЕНТНЫЕ СМАЗКИ

1. ИСТОРИЯ

Клемгард в своей книге о консистентных смазках [9] 30 страниц посвятил рассмотрению смазочных материалов, содержащих свинцовые мыла; однако все они были жидкими.

Впервые смазочные материалы, содержащие свинцовые мыла, были применены на автомашинах типа Форд Т. После распространения гипоидных передач, примерно в 1928 г., было установлено, что минеральные масла, содержащие свинцовые мыла и активные сернистые соединения, предотвращают задир и уменьшают износ зубьев шестерен. Было также установлено, что минеральные масла, содержащие свинцовые мыла, могут с успехом применяться в таких тяжелонагруженных механизмах, как червячные передачи.

Поскольку мы предполагаем посвятить трансмиссионным маслам отдельную книгу, подобные смазочные материалы рассмотрены здесь чрезвычайно кратко.

2. СЫРЬЕ

Первыми свинцовыми мылами, применявшимися в промышленных масштабах, были олеат свинца и свинцовые мыла рыбьего жира. Стабилизация масляных растворов и суспензий таких мыл связана с рядом трудностей. Вследствие этого нафтенат свинца в значительной мере вытеснил другие свинцовые мыла, применявшиеся в качестве компонентов подобных смазочных материалов.

В большинстве случаев при производстве консистентных смазок используют готовые свинцовые мыла, выпускаемые заводами красителей. Содержание свинца в товарных сортах нафтената свинца достигает 34%. Такие нафтенаты свинца представляют собой весьма вязкие, липкие жидкости, которые могут быть слиты из бочек лишь после их подогрева. Некоторые сорта нафтената свинца выпускают в виде масляных концентратов. Они могут быть слиты из бочек и при нормальных температурах.

Свинцовые мыла могут быть получены при взаимодействии свинцового глета с жирными кислотами или их глицеридами. Для этого необходимо использовать наиболее реакционноспособные сорта свинцового глета. Реакционная способность свинцового глета зависит до некоторой степени от его дисперсности. Однако главную роль играет присутствие окислов свинца (например, свинцового сурика), снижающих его активность.

Свинцовые мыла также могут быть получены по реакции двойного обмена, т. е. посредством обработки растворов натриевых или калиевых мыл растворимыми свинцовыми солями, например, ацетатом свинца.

По данным Гамблета [7], Вебера и сотрудников [15], свинцовые мыла органических кислот могут быть получены при взаимодействии таких кислот со свинцовыми стружками, чешуйками или опилками. Перемеши-

вание подогретых кислот с частицами металла ускоряет реакцию. В некоторых случаях мыло готовят в присутствии антиокислительных присадок.

3. СТРУКТУРА СВИНЦОВЫХ СМАЗОК

В жидких смазочных материалах свинцовые мыла присутствуют, по-видимому, в виде истинных растворов. Менее растворимые свинцовые мыла, имеющие высокую температуру плавления и смешивающиеся с минеральным маслом лишь при подогреве, обычно выпадают из расплава при его охлаждении. Осаждение свинцовых мыл происходит, по-видимому, настолько быстро, что волокнистая мыльная структура, характерная для других мыл, применяющихся в качестве загустителей смазочных жидкостей, не успевает образоваться. Для удержания в растворе таких мыл, как олеат цинка, применяют различные присадки, однако ни одна из этих присадок не оказалась достаточно эффективной в случае свинцовых мыл.

Тем не менее при достаточно высоком содержании в масле свинцового мыла при охлаждении можно добиться образования суспензии или даже пластичной смазки. Бонер [2], загущая свинцовыми мылами стеариновой кислоты двойного прессования [10%] масло ($\nu_{37,8°} = 20$ *сст*), получил твердую непрозрачную массу, легко размягчающуюся при перемешивании. При использовании жирных кислот, полученных из лярда, образуются полужидкие смазки. Температура каплепадения смазки, загущенной стеаратом свинца, равняется 80°. По-видимому, некоторые свинцовые мыла при кристаллизации образуют еще более стабильные структуры.

Фрезер [6] использовал для приготовления консистентных смазок свинцовые мыла гидрированной рицинолевой (12-оксистеариновой) кислоты и установил, что, загущая масло 1% такого мыла, можно получить смазку с пенетрацией после перемешивания 348 и температурой каплепадения 120°. Температура каплепадения смазок, очевидно, изменяется пропорционально температуре плавления мыла. Можно предполагать, что свинцовое мыло 12-оксистеариновой кислоты имеет более высокую температуру плавления, чем стеарат свинца, расплавляющийся, по данным Уайтмора и Лауро [16], при 115°.

На структуру свинцовых консистентных смазок существенно влияет способ их производства. Фрезер [5] подчеркивает важность проведения охлаждения консистентных смазок, содержащих свинцовое мыло 12-оксистеариновой кислоты, в оптимальных условиях. Наиболее целесообразно охлаждать такие смазки на противнях. Температура разлива смазки примерно 155—165°.

При охлаждении образца смазки весом 6 *кг* до комнатной температуры в течение 3—5 час. на противнях консистентная смазка сверху и с боков получается мягкой и пористой. При охлаждении этого же образца от 155° до комнатной температуры в течение 12—16 час. консистентная смазка приобретала более гладкую, плотную текстуру. Если время охлаждения смазки увеличить до 25—30 час., смазка становится зернистой.

Структура свинцовых консистентных смазок, так же как и смазок других типов, зависит от химического состава масла, на котором они приготовлены. При применении в качестве загустителя свинцовых мыл 12-оксистеариновой кислоты гладкие и легко поддающиеся механической обработке консистентные смазки получают на высоковязких нафтеновых маслах.

Установлено, что при загущении консистентных смазок свинцовыми мылами 12-оксистеариновой кислоты некоторые присадки, вводимые в смазку перед сливом, придают ей гладкую текстуру и облегчают перетирку готовой смазки. Для изменения структуры свинцовых консистентных смазок могут использоваться также мыла некоторых металлов.

Необходимо кратко остановиться на структуре свинцового мыла. При взаимодействии свинцового глета и глицеридов жирных кислот, по-видимому, образуются комплексные свинцовые мыла. Дигс и Кемпбелл [3] установили, что при взаимодействии рыбьего жира и окиси свинца на каждый моль жира приходится два моля окиси свинца. Получаемое соединение, очевидно, представляет собой смесь свинцового мыла и глицерата свинца. Такие мыла неспособны к структурообразованию в минеральных маслах. В то же время, по данным этих исследователей, истинные олеаты свинца, как нормальные, так и основные, образуют структуру в масляных растворах.

Имеются указания, что при загущении смазочных масел двухосновным стеаратом свинца [1], содержащим 51% Pb и разлагающимся при 150°, могут быть получены превосходные консистентные смазки.

4. ПРОИЗВОДСТВО СВИНЦОВЫХ МЫЛ

Для получения свинцовых мыл могут использоваться как открытые котлы, так и автоклавы. Дигс и Кемпбелл [3] нагревали смесь олеиновой кислоты или ее глицеридов со свинцовым глетом до 150° в открытой мешалке. Авторы не упоминают о присутствии несвязанной окиси свинца, за исключением случая применения избытка окиси свинца, необходимого для получения основных олеатов свинца из нормальных свинцовых мыл олеиновой кислоты.

При взаимодействии трех молей окиси свинца с одним молем жира вязкость реакционной смеси резко возрастает. Для облегчения перемешивания в котел добавляют минеральное масло в количестве, равном весу омыляемого жира.

Фрезер [5] описывает следующий способ приготовления свинцового мыла. 100 *г* жирных кислот гидрированного касторового масла нагревают с 50 *г* масла из нефтей побережья Мексиканского залива ($\nu_{37,8°}$ = = 20,7 *сст*) до расплавления жирных кислот. К расплаву медленно добавляют холодную смесь 35 *г* окиси свинца и 50 *г* масла. К моменту окончания введения окиси свинца температура в котле должна равняться примерно 150 — 165°. После непрерывного перемешивания смеси в течение нескольких минут к ней добавляют 35 *г* масла. Мыльный концентрат, содержащий 50% свинцового мыла, после охлаждения может быть использован в качестве консистентной смазки или для получения других менее концентрированных свинцовых консистентных смазок.

Следует отметить, что получение свинцового мыла из свинцового глета в открытом котле сопряжено с опасностью попадания в готовую смазку некоторого количества свободной окиси свинца. Кроме того, в смазке в виде черных частиц может присутствовать металлический свинец, образующийся в результате восстановления мыла или окиси свинца. Удаление из свинцовых смазок твердых частиц затруднено вследствие высокой вязкости этих смазочных материалов. Для удаления окиси свинца может быть использован метод центрифугирования горячей расплавленной смазки.

При получении свинцовых мыл из свинцового глета и жирных кислот или жиров в автоклаве образуется сложная смесь различных соединений. Клемгард, рассматривая способ приготовления олеата свинца в автоклаве [9, стр. 651] (компоненты: 30% вес. окиси свинца и 70% вес. олеиновой кислоты), указывает, что готовое мыло не содержит значительных количеств несвязанной окиси свинца. Результаты анализа свинцового мыла свидетельствуют о содержании в мыле всего 2,86% соединений, не растворимых в петролейном эфире. Применение для получения свинцового мыла установки «Стратко» было весьма успешным.

Свинцовые мыла могут быть приготовлены также по реакции двойного обмена. Фрезер [5] описывает один из вариантов этой методики

следующим образом. 100 *г* гидрированного касторового масла расплавляют в 200 *мл* воды. К этому расплаву добавляют 18 *г* гидроокиси натрия, предварительно растворенной в 36 *г* воды. Полученную смесь нагревают до завершения процесса омыления, после чего к ней добавляют 70 *г* ацетата свинца, растворенного в 300 *г* воды. После перемешивания в течение 5—10 мин. в реакционный сосуд добавляют уксусную кислоту в количестве, необходимом для обеспечения кислой реакции на фенолфталеин. При этом из раствора выпадает белый осадок, представляющий собой свинцовое мыло 12-оксистеариновой кислоты. Отфильтрованное мыло промывают несколько раз горячей водой и высушивают при 105°. Готовое мыло должно содержать около 26,5% свинца.

При получении свинцовых мыл по реакции двойного обмена не исключена возможность попадания некоторого количества натриевого мыла в свинцовое мыло. Промывка водой не гарантирует полного удаления натриевого мыла. Эллиот [4] указывает также на возможность присутствия в свинцовых мылах, полученных при использовании ацетата свинца, уксусной кислоты.

Рассмотренные выше данные о производстве свинцовых мыл относятся к нормальным свинцовым мылам. Для производства консистентных смазок могут быть использованы также некоторые комплексные свинцовые мыла. Технология получения отдельных свинцовых мыл рассмотрена в следующих параграфах, посвященных производству свинцовых консистентных смазок.

Свинцовые смазки на нормальных мылах

Фрезер [5] предлагает использовать для получения свинцовых консистентных смазок 50%-ный концентрат свинцового мыла, приготовление которого описано в разд. 4 настоящей главы. Мыльно-масляный концентрат растворяют в масле ($\nu_{37,8^\circ} = 450$ *сст*) при температуре 155°; смазку сливают на металлический противень и охлаждают до комнатной температуры в течение 12—14 час.

Охлажденная консистентная смазка представляет собой достаточно твердую, слабозернистую систему. Пенетрация консистентной смазки, содержащей 2% свинцового мыла 12-оксистеариновой кислоты, до перемешивания равняется 101. Такие консистентные смазки после пропускания через перетирочную машину и сетчатый фильтр приобретают гладкий, прозрачный внешний вид. Некоторые свойства образцов консистентных смазок, загущенных свинцовыми мылами, приведены в табл. 78.

Таблица 78

Характеристика свинцовых смазок [5]

Содержание свинцовых мыл 12-оксистеариновой кислоты, %	Пенетрация после перемешивания	Температура каплепадения, °С
4	250	125,6
2	317	121.1
1	348	120,6

По данным Фрезера [5], консистентные смазки, загущенные свинцовыми мылами 12-оксистеариновой кислоты, должны содержать не более 0,01% воды и 0,5% глицерина. Содержание свободных жирных кислот в таких смазках может значительно изменяться, что практически не сказывается на их физических свойствах. Так, введение 0,5% свободных жирных кислот в консистентную смазку, загущенную 4% свинцо-

вого мыла 12-оксистеариновой кислоты, существенно не влияет на ее структуру.

Различные модификаторы, вводимые в свинцовые консистентные смазки непосредственно перед их сливом, способствуют образованию гладкой текстуры смазок и позволяют уменьшить время, затрачиваемое на их механическую обработку. В качестве модификаторов применяют следующие присадки: бутилкарбитол (0,1%), триэтаноламин (0,3%), циклогексиламин (0,2%), олеиновую кислоту (0,2%), ацетилированное касторовое масло (0,5%). Известно, что для стабилизации суспензий свинцовых мыл полиоксистеариновой кислоты в смазочных маслах необходимо использовать специальные присадки — органические мыла моно- или полиоксистеариновой кислоты, например, этаноламиновое мыло оксистеариновой кислоты. Для уменьшения зернистости консистентных смазок, загущенной свинцовыми мылами 12-оксистеариновой кислоты, в них вводят нафтенат свинца, хотя это связано с размягчением смазок.

Технология производства полужидкой свинцовой смазки для шеек валков прокатных станов описана Свенсоном [11]. В состав этой смазки входят следующие компоненты: 0,5 *кг* свинцового глета, 1,3 *кг* жирных кислот гидрированного рыбьего жира, 18 *кг* окисленного битума, 11,3 *кг* масла вязкостью $\nu_{98,9^\circ} = 37{,}5—45$ *сст* и 14 *кг* масла вязкостью $\nu_{37,8^\circ} = 13—32$ *сст*. Свинцовый глет и небольшое количество минерального масла перемешивают в варочном котле до получения гладкой пасты. Затем в котел добавляют жирные кислоты, разбавленные равным количеством масла. Температуру в котле поддерживают на уровне 95—100°, что обеспечивает удаление воды, образующейся при взаимодействии свинцового глета и жировых материалов. После удаления основной части воды температуру в котле повышают до 135—150° и поддерживают на этом уровне до завершения реакции нейтрализации. В готовую мыльную основу добавляют остаток масла и окисленный битум, после чего смазку тщательно перемешивают.

Водоупорность полностью обезвоженных свинцовых консистентных смазок этого типа ниже, чем смазок, содержащих небольшое количество воды. Поэтому после охлаждения смазки до 100—105° к ней добавляют около 0,5% воды. Перемешивание смазки продолжают до тех пор, пока температура не упадет до 40—50°, после чего ее направляют на упаковку.

Свинцовые смазки на смешанных мылах

Применение смесей свинцовых мыл с мылами других металлов при получении консистентных смазок практикуется в течение многих лет. Так, еще Ван Ганди [14] описал натриевую смазку для кулисных механизмов локомотивов, в состав которой входит цилиндровое масло, вода и от 10 до 20% свинцового мыла. Большинство подобных консистентных смазок содержит меньшие количества свинцового мыла, поэтому они должны рассматриваться как смазки смешанного основания других мыл (натриево-свинцовые и т. п.).

Фрезер [6] указывает на смазку смешанного основания, приготовляемую путем смешения на холоду 75% консистентной смазки, загущенной 2% свинцового мыла 12-оксистеариновой кислоты, с 25% натриевой смазки, содержащей 4% мыла. Готовая консистентная смазка содержит 1,5% свинцового и 1% натриевого мыла. При изготовлении таких смазок путем смешения исходных компонентов в расплавленном состоянии образуются более мягкие, зернистые смазки. Смазки же, приготовленные на холоду, имеют гладкую, прозрачную текстуру, их температура плавления достигает 125°.

Имеются сведения об использовании для получения консистентных смазок смесей комплексных свинцовых мыл и мыл натриевого основания. Свенсон [12] рекомендует применять для загущения минеральных масел

смеси комплексных свинцовых мыл и мыл щелочных или щелочно-земельных металлов. Наилучшие результаты получаются при применении смесей натриевых и свинцовых мыл.

Для приготовления 50%-ного концентрата свинцового мыла в мешалку, оборудованную паровой рубашкой и скребковой мешалкой, загружают 5,4 *кг* свинцового глета и 2,3 *кг* масла ($\nu_{37,8^\circ} = 19{,}5—20$ *сст*). После смешения этих компонентов до образования гладкой пасты в мешалку заливают 10 *кг* масла и 6,8 *кг* сельдяного жира. Для полного омыления жира содержимое котла перемешивают при температуре 150—165° в течение 4 час. После этого готовый мыльный концентрат может быть использован для производства консистентных смазок.

Для получения комплексного свинцово-натриевого мыла в котле, оборудованном огневым подогревом, смешивают 14,4 *кг* 50%-ного концентрата свинцового мыла с равным по весу количеством масла. После подогрева смеси до 70—95° к ней добавляют 1,4 *кг* раствора гидроокиси натрия крепостью 48° Bé. Перемешивание содержимого котла при 96—105° продолжают до образования вязкой массы, после чего температуру постепенно повышают до 205°. Образующийся мыльный концентрат может быть использован для приготовления различных высокотемпературных смазок.

Ниже приводится состав свинцово-натриевой смазки с гладкой текстурой, получаемой по описанному способу (в вес. частях).

Свинцовое мыло рыбьего жира (50%-ный концентрат)	31,8
Жир американских сельдей	5
Гидроокись натрия	3
Масляный гудрон ($\nu_{98,9^\circ} = 185$ *сст*)	49,5
Низкозастывающее масло ($\nu_{37,8^\circ} = 16—17$ *сст*)	10,7

Жир американских сельдей добавляют в котел перед введением гидроокиси натрия. Смазку, охлажденную до 150°, направляют на упаковку.

Полученная таким образом смазка является высококачественным смазочным материалом для тяжелонагруженных механизмов, особенно для шестеренчатых передач, работающих в условиях высоких температур, например, шестеренчатых передач рольгангов, ведущих шестерен прокатных станов и др. Смазки этого типа известны под названием «смазочные материалы для шестеренчатых передач». При помещении смазки на пластинку, нагретую до 260—315°, она сохраняет свою структуру и не стекает в заметных количествах в течение достаточно длительного времени.

В состав другой смазки на комплексных мылах входят свинцово-натриевый концентрат, подобный рассмотренному выше, и глицераты некоторых металлов (обычно глицерат натрия). Смазка содержит также присадки, увеличивающие растворимость мыл, чаще всего натриевое мыло нефтяных сульфоновых кислот, растворимых в нефтепродуктах. Свенсон [13] приводит следующую рецептуру этой смазки (в *кг*).

Технический жир	12,9
Натриевые мыла нефтяных сульфоновых кислот, растворимых в нефтепродуктах	6,4
Обезвоженная каустическая сода	3,5
Свинцовый глет	10,3
Нефтяное масло	3,9

Технический жир и натриевые мыла нефтяных сульфоновых кислот, растворимых в нефтепродуктах, перемешивают примерно с 2,7 *кг* масла. При достижении температуры 70—80° к смеси добавляют раствор каустической соды крепостью 48° Bé. Температуру в котле поддерживают на уровне 80—95° до окончания омыления жиров. К полученной мыльной основе добавляют свинцовый глет, после чего температуру медленно

повышают примерно до 260° и поддерживают на этом уровне до образования в котле гладкой массы. По введении в котел остатка масла смазку охлаждают при перемешивании примерно до 150° и направляют на упаковку или дальнейшую переработку.

Такие консистентные смазки содержат некоторый избыток свинцового глета, достигающий 0,02—1,2%. Консистентные смазки, приготовленные на комплексных свинцовых мылах, представляют собой слабоволокнистые, тягучие и липкие смазочные материалы, что затрудняет их сбрасывание с поверхности зубьев шестерен. Они обладают хорошей механической стабильностью и водоупорностью даже по отношению к горячей воде.

Свинцовые смазки на комплексных мылах

Как указывалось выше, при взаимодействии жиров и свинцового глета легко образуются комплексные свинцовые мыла. Некоторые исследователи специально готовили комплексные свинцовые мыла и применяли их для производства консистентных смазок.

Свенсон [11] разработал технологию получения мыл с высоким содержанием свинца, основанную на взаимодействии свинцового глета (0,27—0,36 *кг*) и жира американских сельдей (0,45 *кг*). Для получения нейтральных свинцовых мыл на 0,45 *кг* жира американских сельдей необходимо брать всего 0,17 *кг* свинцового глета.

Для приготовления консистентных смазок описываемого типа рекомендуется следующая технологическая схема. В мешалку подают очень небольшое количество маловязкого масла и все необходимое количество свинцового глета. После образования гладкой пасты туда же загружают жир американских сельдей, разбавленный равным количеством маловязкого масла, и все содержимое мешалки выдерживают при 150—165° в течение 2—3 час., что обеспечивает завершение реакции омыления. Полученную мыльную основу при температуре 95—120° при перемешивании разбавляют остатком минерального масла и окисленным битумом. После этого готовую смазку расфасовывают в тару. Типичные рецептуры полужидких консистентных смазок, применяемых в узлах трения прокатных станов, приведены в табл. 79. По данным Свенсона [11], мыла с высоким содержанием свинца, полученные на базе рыбьего жира, выпадают при хранении из полужидких консистентных смазок.

Следует отметить, что залитые в тару горячие свинцовые консистентные смазки при охлаждении сильно затвердевают. Поэтому для получения полужидких смазок, загущенных свинцовыми мылами, смазку необходимо перемешивать в мешалке до достижения температуры не выше 40—50°.

Таблица 79

Полужидкие свинцовые смазки

Компоненты	Содержание компонентов в смазках, %		
	легкой (зимней)	средней	плотной (летней)
Жир американских сельдей . . .	4,5	4,5	4,5
Свинцовый глет	3,5	3,5	3,5
Окисленный битум	30	40	51
Низкозастывающее масло ($\nu_{97,8°}$ = = 16—17 *сст*)	26	30	41
Брайтсток ($\nu_{98,9°}$ = 37,5—40 *сст*)	36	22	—

Противозадирные свинцовые смазки

Имеются сведения о том, что в состав отдельных трансмиссионных масел входят свинцовые мыла и некоторые сернистые соединения. Аналогичные компоненты применяются также при производстве некоторых консистентных смазок. Так, например, в состав консистентной смазки для узлов трения прокатных станов входят свинцовое мыло касторового масла, нафтенат свинца и осерненные жиры. Рекомендуемый Фрезером [5] смазочный материал для прокатных станов, получаемый при смешении свинцовых мыл 12-оксистеариновой кислоты и осерненного смазочного материала, имеет высокие противозадирные свойства. Кауфман и Фильсон [8] разработали интересный способ получения таких смазок. Смесь минерального масла и серы выдерживают при 160—165° в течение времени, достаточного для осернения масла. В осерненное масло при температуре 105—120° вводят нафтенат свинца. Для получения пластичных смазок в масло может быть введено некоторое количество мыл других оснований.

Присутствующие в смазках свинцовые мыла не влияют на их противозадирные свойства в такой степени, как соединения хлора, фосфора или серы. Свинцовая смазка, выпускаемая согласно спецификации MIL-L-7645, имеет удовлетворительные противозадирные свойства и может применяться в условиях более высоких нагрузок, чем обычные нефтяные масла. В то же время эта смазка не обеспечивает работу гипоидных передач. В состав рассматриваемой смазки входит более 10% свинцового мыла. Для получения смазки с пенетрацией после перемешивания в пределах от 240 до 300 ее дополнительно загущают некоторым количеством другого мыла. Общее содержание мыл в смазке превышает 20%. Смазка не должна вызывать коррозии меди при 100°. Рассматриваемая смазка предназначена для смазывания шестеренчатых передач, винтовых и резьбовых соединений. Поскольку присутствие свинцовых мыл уменьшает износ трущихся поверхностей, эту смазку часто применяют в червячных передачах.

5. НАПОЛНИТЕЛИ В СВИНЦОВЫХ СМАЗКАХ

Свенсон [13] указывает на применение консистентных смазок, содержащих комплексные свинцовые мыла, а также от 1 до 20% газовой сажи. Поскольку в эти смазки умышленно вводят избыток свинцового глета, последний может также рассматриваться как наполнитель. Газовая сажа увеличивает водоупорность и термическую стабильность свинцовых консистентных смазок. Рецептуры смазок указанного типа приведены в табл. 80.

Таблица 80

Комплексные свинцово-натриевые смазки [13]

Компоненты	Содержание компонентов в смазках, %		
	плотной	средней	мягкой
Свинцово-натриевое мыло	15	11,3	4,2
Глицерат натрия	1,8	1,3	0,5
Натриевые мыла нефтяных сульфоновых кислот, растворимых в нефтепродуктах	2,5	1,9	0,7
Газовая сажа	6	4,5	1,7
Свинцовый глет и свободная щелочь	0,5	0,5	0,2
Масло ($\nu_{37,8°} = 1290$ *сст*)	74,2	80,5	92,7

В другой комплексной свинцовой смазке, по данным Свенсона [12], в качестве наполнителей используют асбест, тальк или графит. Консистентная смазка для прокатных станов, помимо 10% нафтената свинца, содержит 2% порошкообразной серы.

6. ПРИМЕНЕНИЕ СВИНЦОВЫХ СМАЗОК

Свинцовые мыла, за исключением мыл 12-оксистеариновой кислоты [5, 6], не применяются в качестве загустителей смазочных масел. Использование свинцовых мыл связано с улучшением противозадирных и противоизносных свойств смазочных материалов. Кроме того, свинцовые мыла играют роль носителей свинца, который может вступать во взаимодействие с другими компонентами смазок, например, хлором и серой. При этом образуется хлористый или сернистый свинец, которые действуют в качестве противозадирных присадок, предотвращая заедание или сваривание металлических поверхностей при сверхвысоких удельных нагрузках.

Одна из комплексных свинцово-натриевых консистентных смазок, имеющая следующий состав (в вес. частях):

свинцовый глет	6
жир американских сельдей	11,8
гидроокись натрия	2,6
низкозастывающее масло ($\nu_{37,8^\circ} = 16$—17 *сст*)	29,4
масляный гудрон ($\nu_{98,9^\circ} = 1800$ *сст*)	35,2
тяжелое неочищенное масло	15

зарекомендовала себя как превосходный смазочный материал для листовых рессор. При применении этой свинцовой консистентной смазки продолжительность работы рессоры до начала скрипа увеличивается в два раза по сравнению с использованием любых других известных смазок.

По данным Фрезера [5], брикетные консистентные смазки, содержащие до 50% свинцового мыла 12-оксистеариновой кислоты, могут быть использованы в подшипниках каландров бумажных машин и т. п.

Плотная и средняя свинцовые консистентные смазки, приведенные в табл. 80, применяются в шестеренчатых передачах, а более мягкие используют для смазывания тросов, осей и шеек валков прокатных станов, работающих в условиях высоких температур.

Паркер [10] для предотвращения заедания резьбовых соединений алюминиевых труб рекомендует применять противозадирную пасту, состоящую из 120 частей масла ($\nu_{98,9^\circ} = 30$ *сст*) и 20—35 частей стеарата свинца.

ЛИТЕРАТУРА

1. Anon., Chem. Eng. News., 25, 871, 1947.
2. Boner C. J. Ind. Eng. Chem., 29, 58—60, 1937.
3. Diggs S. H. and Campbell F. S. Ind. Eng. Chem., 20, 828-9, 1928.
4. Elliott Stanley B. The Alkaline Earth and Heavy Metal Soaps. New York, Reinhold Publishing Corp., 1946.
5. Fraser Harold M. U. S. Pat. 2308599, jan. 19, 1943.
6. Fraser Harold M. U. S. Pat. 2380960, aug. 7, 1945.
7. Hamblet Clement H. U. S. Pat. 2409678, oct. 22, 1946.
8. Kaufman Gus, and Philson S. R. Canadian Pat. 427435, may 8, 1945.
9. Klemgard E. N. Lubricating Greases, Their Manufacture and Application. New York, Reinhold Publishing Corp., 1937.
10. Parker Arthur L. U. S. Pat. 2311772, feb. 23, 1943.
11. Swenson Reuben A. U. S. Pat. 2292672, aug. 11, 1942.
12. Swenson Reuben A. U. S. Pat. 2295189, sept. 8, 1942.
13. Swenson Reuben A., U. S. Pat. 2349058, may 16, 1944.
14. Van Gundy Morris C. U. S. Pat. 1477611, dec. 18, 1923.
15. Weber Arteur G. and Hamblet Clement H. U. S. Pat. 2395307, feb. 19, 1946.
16. Whitmore and Lauro. Ind. Eng. Chem., 22, 646, 1930.

ГЛАВА 13

СТРОНЦИЕВЫЕ КОНСИСТЕНТНЫЕ СМАЗКИ

1. ИСТОРИЯ

Поскольку бариевые и кальциевые мыла широко применялись для производства консистентных смазок, представлялось целесообразным исследовать возможность применения для этих же целей близких к ним по свойствам стронциевых мыл. В 1937 г. Бонер [1] сообщил о том, что при диспергировании в минеральных маслах стронциевых мыл жирных кислот лярда или стеариновой кислоты могут быть получены твердые непрозрачные консистентные смазки. Эти смазки содержали 0,5% воды и 10% мыла. Их температура каплепадения достигала всего 100°.

Лукенбах, выступая на заседании Национального института консистентных смазок (США) в ноябре 1943 г., заявил: «Стронциевые мыла и смазки, приготовленные на основе этих мыл, изучаются в настоящее время, при этом получены достаточно обнадеживающие данные».

Представляется логичным, что производство бариевых и стронциевых консистентных смазок имеет много общего. Уорс и Мак Леннан [10], широко исследовавшие бариевые смазки, не указывают точно начала промышленного производства стронциевых смазок. Однако в патенте от 31 марта 1945 г., посвященном стронциевым консистентным смазкам, Мак Леннан [9] ссылается на патентную заявку, датированную 23 декабря 1942 г.

Одна из трудностей получения стронциевых консистентных смазок связана с дефицитностью гидрата окиси стронция, хотя сам стронций не является редким элементом в земной коре.

2. СЫРЬЕ

К стронциевым соединениям, применяющимся в производстве консистентных смазок, относятся гидрат окиси стронция и стеарат стронция. Наибольший интерес представляет гидрат окиси стронция, поскольку он может быть использован для получения основных или комплексных стронциевых мыл в процессе производства смазок. Кроме того, получение стронциевых мыл из щелочей наиболее экономично. Ниже приводится химический состав (в %) товарных стеарата и гидрата окиси стронция.

Стеарат стронция

свободные жирные кислоты, не более	0,25
свободные щелочи в пересчете на CO_2, не более	0,25
зола в пересчете на SrO, не более	16,8
вода, не более	1

Гидроокись стронция

$Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$	90,79
углекислый стронций	1,93
хлор	0,07
железо	0,006

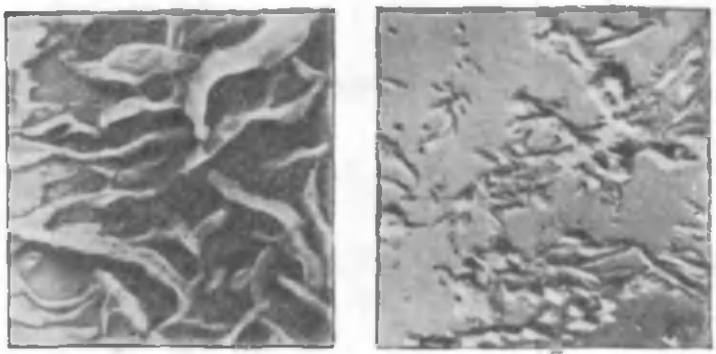
Уорс и Мак Леннан [10] утверждают, что гидроокись стронция может содержать некоторое количество бариевых и кальциевых соединений.

Для производства стронциевых консистентных смазок могут применяться животные жиры, лярдовое масло, свиной жир, конское сало, стеариновая и олеиновая кислоты, высокомолекулярные кислоты, получающиеся при окислении нефтепродуктов, канифоль, высокомолекулярные нафтеновые кислоты, сульфоновая кислота, пчелиный воск, спермацетовое масло и шерстяной жир. В качестве загущаемой среды можно использовать различные смазочные масла. Практически применяют масла вязкостью от 9 *сст* при 37,8° до 45 *сст* при 98,9° и с индексом вязкости от 20 до 105.

Присадки, используемые в стронциевых консистентных смазках, не отличаются от присадок, добавляемых в другие смазки.

3. СТРУКТУРА СТРОНЦИЕВЫХ СМАЗОК

Стронциевые мыла кристаллизуются в смазочных маслах в виде волокон. Электронмикрофотографии структуры средне- и коротковолокнистых стронциевых консистентных смазок показаны на рис. 123, *а*, *б*.



а *б*

Рис. 123.

а — электронмикрофотография структуры средневолокнистой стронциевой смазки на комплексных мылах; *б* — электронмикрофотография структуры коротковолокнистой стронциевой смазки на комплексных мылах.

Фаррингтон [3] называет волокна длиной от 5 до 10 μ и шириной от 0,2 до 0,5 μ (рис. 123, *а*) лентоподобными, а волокна длиной от 0,2 до 1 μ и шириной от 0,1 до 0,2 μ (рис. 123, *б*) — игольчатыми.

Для улучшения условий кристаллизации мыл, как указывает Мак Леннан, требуются модификаторы структуры [9]. Качество безводных (по окончании варки) стронциевых смазок улучшается при добавке к ним в процессе производства (на последних стадиях) небольших количеств воды.

4. СТРОНЦИЕВЫЕ СМАЗКИ НА НОРМАЛЬНЫХ МЫЛАХ

Производство стронциевых консистентных смазок на нормальных мылах в промышленных масштабах еще не организовано. В то же время некоторые исследователи считают, что получение таких смазок вполне возможно.

Кемелфорд [2] указывает, что для производства консистентных смазок наряду с нормальными бариевыми мылами, полученными на базе продуктов окисления нефтяных углеводородов, могут с успехом использоваться стронциевые мыла.

Фрезер [4] утверждает, что среди других щелочно-земельных мыл гидрированной рицинолевой кислоты для производства консистентных смазок могут быть использованы стронциевые мыла. Для получения смазки в минеральное масло вводят от 1 до 8% стронциевого мыла гидрированного касторового масла. Если мыльно-масляную смесь подогреть до 175°, а затем охладить, то стронциевое мыло выпадет из масла. Однако если эту смесь снова нагреть до 105° и добавить к ней 1% воды (операция, именуемая Фрезером [4] эмульгированием), то при этом может быть получена твердая консистентная смазка.

Мак Леннан [9] описывает две смазки на нормальных стронциевых мылах. В первом случае к 18,5 *г* сухого порошкообразного нормального олеата стронция по каплям прибавляют 5 *мл* воды. Мыло перемешивают с водой до полного его смачивания. Увлажненное мыло смешивают с 200 *г* минерального масла нафтенового основания ($\nu_{37,8°} = 44{,}4$ *сст*) и нагревают до 205°. При охлаждении мыльно-масляного расплава до 120° происходит частичное структурообразование. Вторая консистентная смазка на нормальном стронциевом мыле приготовляется из следующих компонентов: жирные кислоты животных жиров (50 *г*), гидрат окиси стронция (25,3 *г*), масло SAE 40 селективной очистки с индексом вязкости 90 (200 *г*). Жирные кислоты животного жира смешивают с 50 *г* масла и нагревают до образования однородного расплава. Затем в котелок добавляют гидрат окиси стронция и температуру смеси при перемешивании поднимают до 230°. Как только прекратится пенообразование, в котелок добавляют остаток масла и по достижении температуры 230° смазку охлаждают до комнатной температуры. Готовая безводная смазка содержит 22% нормального стронциевого мыла и 0,03% свободных кислот (в пересчете на уксусную кислоту). Температура плавления ее 150°. Однако эта смазка имеет полужидкую консистенцию.

5. СТРОНЦИЕВЫЕ СМАЗКИ НА КОМПЛЕКСНЫХ МЫЛАХ

Мак Леннан [9] именует стронциевые мыла, полученные при взаимодействии высокомолекулярных жирных кислот с избытком гидрата окиси стронция (коэффициент избытка по отношению к стехиометрическому количеству гидрата окиси стронция 1,1—1,2), «основными стронциевыми мылами». Более правильно было бы отнести эти мыла к комплексным соединениям. Это подтверждается тем, что при взаимодействии высших жирных кислот с избытком гидроокиси стронция образуются низкомолекулярные органические кислоты (уксусная, муравьиная, пропионовая, щавелевая и др.), а также CO_2. Эти кислоты в виде стронциевых солей входят в состав комплексных стронциевых мыл.

Близкие по свойствам стронциевые смазки могут быть получены путем обработки жировых материалов избытком гидрата окиси стронция, и при взаимодействии нормальных стронциевых мыл с ацетатом стронция.

Для получения одной из подобных смазок в минеральное масло вводят смесь нормального стронциевого мыла (1 моль) и водного раствора ацетата стронция (1 моль). Полученную суспензию нагревают для обезвоживания и обеспечения диспергирования мыла в масле. При диспергировании нормального стронциевого мыла, ацетата стронция и углекислого стронция в минеральном масле (молярное отношение 2 : 1 : 1) может быть получена такая же консистентная смазка, как и при взаимодействии гидрата окиси стронция с полуэквивалентным количеством жирового материала.

Установлено, что при применении для загущения масел стронциевых солей минеральных или низкомолекулярных органических кислот в сочетании с нормальными стронциевыми мылами могут быть получены консистентные смазки. Практическое применение находят углекислый стронций и стронциевые соли гликолевой, щавелевой, пропионовой и уксусной кислот.

Мак Леннан [8] также установил, что в качестве загустителей минеральных масел могут использоваться комплексные мыла, получаемые при обработке нормальных стронциевых мыл солями не только стронция, но и других металлов. Эквивалентные соотношения стронциевых мыл и солей этих металлов изменяются в пределах от 10 : 1 до 1 : 1 и даже до 1 : 3. В состав комплексных мыл, применяемых для загущения минеральных масел, могут входить соединения трех и более металлов; по крайней мере один из этих металлов должен быть многовалентным.

Смазки, близкие к только что описанным, были получены Колфенбахом и О'Галлораном [6] при загущении минеральных масел смесью сульфоната стронция, ацетата кальция и ацетата свинца. В другом случае эти исследователи применяли смесь стронциевого мыла сульфоновой кислоты молекулярного веса от 300 до 600, щелочных солей алкилсульфоновых кислот молекулярного веса от 96 до 166 и щелочно-земельных солей алифатических карбоновых кислот, содержащих от 1 до 4 углеродных атомов в молекуле.

Уорс и сотрудники [11] разработали методы получения комплексных мыл, в том числе и стронциевых. Эти методы основаны на смешении нормального мыла со щелочью, избыток которой вступает затем во взаимодействие с аммониевыми производными угольной кислоты, например, мочевиной.

6. ПРОИЗВОДСТВО СТРОНЦИЕВЫХ СМАЗОК НА КОМПЛЕКСНЫХ МЫЛАХ

Мак Леннан разработал следующую технологию получения консистентных смазок на основных стронциевых мылах [9]. Смесь хлопкового масла (109 *г*), спермацетового масла (16 *г*), смазочного масла SAE 60 (60 *г*) и гидроокиси стронция (46,6 *г*) нагревают до 95—150° и выдерживают при этой температуре до окончания бурной реакции. Затем в реакционный сосуд добавляют 250 *г* масла SAE 60 и смесь выдерживают в течение примерно 12 час. при 260°. Этого времени вполне достаточно для полного связывания свободной щелочи. В заключение полученную мыльную основу разбавляют маслом SAE 60 (466 *г*) и охлаждают до комнатной температуры. Готовая смазка содержит 17% мыла и 0,01% свободной гидроокиси стронция, имеет темный цвет, гладкую мазеобразную текстуру и хорошую коллоидную стабильность. Пенетрация смазки после перемешивания 229, а температура каплепадения превышает 205°.

Используя эту же технологию, Мак Леннан [9] получил смазку несколько иного состава. В состав смазки входят следующие компоненты: пищевой животный жир (145 *г*), спермацетовое масло (23 *г*), гидрат окиси стронция (139 *г*), масло SAE 50 (1060 *г*). Содержание свободных кислот в готовой смазке эквивалентно 0,17 *мг* КОН на 1 *г* смазки. Пенетрация смазки после перемешивания 313, температура каплепадения 230°.

Производство описанной смазки связано с рядом трудностей. Чтобы получить смазку с кислой реакцией, необходим тесный контакт перерабатываемых материалов с воздухом. Комплексные мыла целесообразно готовить в присутствии полярных жидкостей, например, воды или глицерина. Поэтому может быть эффективным применение не жирных кислот, а их глицеридов.

Для производства стронциевых смазок могут применяться смеси жирных и низкомолекулярных органических кислот. Ниже приводится рецептура одной из таких стронциевых смазок (в *г*):

жирные кислоты животного жира	50
уксусная кислота	10,7
гидрат окиси стронция	48
масло SAE 40 селективной очистки с индексом вязкости 90	200

Жирные кислоты расплавляют в стаканчике и смешивают с 50 *г* масла. При температуре 80° к этой смеси добавляют уксусную кислоту, а затем гидрат окиси стронция. Смесь всех компонентов смазки при перемешивании нагревают с целью частичного удаления воды, после чего к ней постепенно добавляют остаток масла. Наконец перед охлаждением смазку нагревают до 230°.

При изготовлении стронциевой смазки [9], отличающейся от только что описанной лишь вдвое меньшим содержанием уксусной кислоты, ее периодически продувают (через 2—3 мин.) во время подачи остатка масла углекислым газом. Масло в смазку вводят в промежутки между продувками смазки в варочном котелке. Обработку смазки углекислым газом продолжают до полного удаления (допускаются лишь следы) гидрата окиси стронция. Следует отметить, что после каждой продувки смазка заметно густеет. Подогрев смазки продолжают в течение всего периода добавления в нее масла. По достижении 290° смазку охлаждают до комнатной температуры. Охлажденную смазку перемешивают для придания ей гладкой, мазеобразной текстуры. В состав готовой смазки входит 21,2% нормального стронциевого мыла, 3,4% ацетата стронция и 2,4% углекислого стронция. Пенетрация смазки равняется 298, а температура плавления 240°.

По описываемой ниже технологии готовят смазки [9] в промышленности. В варочный котел загружают 50 *кг* высококачественного животного жира и 26,5 *кг* гидрата окиси стронция. Смесь этих компонентов при перемешивании нагревают до 120°, что ускоряет процесс омыления и частичного обезвоживания мыльной основы. В этот момент в котел добавляют 35 *кг* пенсильванского масла, после чего температуру при непрерывном перемешивании содержимого котла повышают до 260°. Поверхность смазки в котле при температуре 260° непрерывно обдувается воздухом до тех пор, пока содержание свободной щелочи не уменьшится до 0,4%. По достижении заданного содержания свободной щелочи в котел вводят остаток масла. В это время нагрев котла прекращают, а в его рубашку подают холодную воду с таким расчетом, чтобы консистенция смазки увеличилась до максимальной величины, допускающей еще ее перемешивание в котле. Для ускорения охлаждения и улучшения качества смазки ее в это время при помощи шестеренчатого насоса можно направить на циркуляцию. Не прекращая перемешивания и циркуляции смазки, в нее вводят при температуре около 95° воду в количестве 1,5%. После этого температуру в котле повышают до 150°. Обезвоженную смазку охлаждают до 50°, перемешивают при этой температуре в течение 4 час. и затем сливают из котла в тару. При исключении стадии гидратации и обезвоживания консистентные смазки теряют гладкую, маслянистую текстуру и приобретают зернистый внешний вид.

Стронциевая консистентная смазка, полученная по описанной технологии, содержит 21,6% мыла и 0,48% свободной гидроокиси стронция. Пенетрация смазки 330, температура каплепадения 205°.

Уорс и сотрудники [11] разработали технологию производства стронциевых консистентных смазок, предусматривающую использование для получения CO_2 (необходимой для образования углекислого стронция мочевины. Рецептура этой смазки (в *кг*) следующая:

животный жир	7
жирные кислоты животного жира	21
мочевина	1,5
уксусная кислота (80%-ной крепости)	1,88
гидрат окиси стронция	24,3
масло SAE 40 из нефтей нафтенового основания	82,2

Животный жир, жирные кислоты животного жира, 14 *кг* масла и гидрат окиси стронция загружают в котел емкостью 160 *л*, оборудованный паровой рубашкой и устройством для перемешивания смазки. Смесь

указанных выше компонентов нагревают до 115°, после чего при непрерывном перемешивании в котел добавляют мочевину и 14 *кг* масла. Содержимое котла выдерживают в течение 75 мин. при 150°, охлаждают до 95°, после чего добавляют 0,5 *кг* воды и всю уксусную кислоту. Вслед за этим температуру повышают до 120—135°. При этой температуре содержимое котла перемешивают в течение часа. Остаток масла смешивают с мыльной основой; в это время температура в котле снижается до 95°. Затем для гидратации консистентной смазки к ней добавляют 0,5 *кг* воды. Заключительный процесс обезвоживания проводят при 140°. Получаемые таким образом стронциевые консистентные смазки на комплексных мылах имеют несколько менее волокнистую структуру, чем аналогичные бариевые консистентные смазки.

Несмотря на то, что ни в одной из приведенных выше рецептур не предусмотрено применение антиокислительных или других присадок, последние могут использоваться для улучшения качества стронциевых консистентных смазок.

В стронциевые консистентные смазки могут вводиться наполнители. Мак Леннан [9] указывает на целесообразность использования в стронциевых консистентных смазках, предназначенных для применения в условиях контакта с кислой средой, наполнителей щелочного типа, например, окиси цинка.

7. СТРОНЦИЕВЫЕ СМАЗКИ НА СМЕШАННЫХ МЫЛАХ

Как Мак Леннан [8], так и Уорс с сотрудниками [11] указывают на возможность применения смесей стронциевых мыл с мылами или солями других металлов. В то же время эти авторы не приводят конкретных рецептур таких смазок.

Колфенбах и О'Галлоран [6] описывают смазки, содержащие от 0,5 до 50% сульфоната стронция и меньшее количество солей других металлов. Для их получения 20—50% концентрата стронциевых солей нефтяной сульфоновой кислоты молекулярного веса 450 растворяют в масле сернокислотной очистки из нефтей побережья Мексиканского залива ($\nu_{98,9°} = 9$ *сст*). К полученной смеси добавляют необходимое количество 20%-ного водного раствора ацетата кальция. В частично обезвоженную массу вводят в виде 30%-ного раствора ацетат свинца. Смесь всех перечисленных выше компонентов обезвоживают при 115° и выдерживают в термостате при 150° в течение 2—3 час. Описанные консистентные смазки имеют высокие противозадирные свойства. В табл. 81 приводится состав загустителей и результаты испытаний этих смазок на машинах трения.

Таблица 81

Стронциево-кальциево-свинцовые смазки на комплексных мылах

Рецептура загустителя			Внешний вид	Износ, %	Индекс износа
сульфонат стронция	ацетат кальция	ацетат свинца			
10	—	10	Виден смолистый осадок	—	—
10	2,5	7,5	Прозрачная	7	70
10	5	5	»	3	76
10	7,5	2,5	Полупрозрачная	17	45
10	10	—	Непрозрачная	20	32

Примечание. Износ определяли на машине ВЕС (разд. 17 гл. 21) при 95°.

Колфенбах и О'Галлоран [7] рекомендуют использовать стронциево-кальциевые консистентные смазки и приводят их примерный состав (в %).

сульфонат стронция	10
ацетат кальция	5
этансульфоновая кислота	3,5
гашеная известь	1,5
масло из нефтей побережья Мексиканского залива ($\nu_{98,9^\circ} = 9$ *сст*)	85

При производстве таких консистентных смазок этансульфоновую кислоту растворяют в двукратном количестве воды (по весу) и нейтрализуют гашеной известью. Перед завершением реакции к раствору добавляют смесь сульфоната стронция и минерального масла. Содержимое котла перемешивают при 80—95° до исчезновения всех твердых частиц. Затем туда же добавляют ацетат кальция (в виде 20%-ного раствора). Процесс обезвоживания проводят при перемешивании и нагреве смеси до 150°. Обезвоженную смазку охлаждают до комнатной температуры без перемешивания, после чего гомогенизируют. Получаемая таким образом консистентная смазка имеет гладкую текстуру. Смазка отличается также высокими противозадирными свойствами, что, очевидно, связано с присутствием серы в виде сульфоната стронция.

8. ПРИМЕНЕНИЕ СТРОНЦИЕВЫХ СМАЗОК

Уорс и Мак Леннан [10], рассматривая стронциевые смазки на комплексных мылах, утверждают: «По нашим данным, стронциевые консистентные смазки в большей степени, чем другие доступные консистентные смазки, сочетают в себе свойства, необходимые для смазок широкого назначения». Эти исследователи указывают на следующие преимущества стронциевых смазок.

1. Стабильность к воздействию воды при обычных и повышенных температурах; низкая растворимость в углеводородах.

2. Обратимость структуры и свойств в широком диапазоне температур, чему способствует отсутствие в их составе воды и склонности к гелеобразованию.

3. Хорошие защитные свойства во влажной среде и в присутствии солей.

4. Удовлетворительная стабильность при высоких температурах.

5. Высокая механическая стабильность.

Эти же авторы [10] указывают, что *большинство стронциевых смазок* применяют в подшипниках качения, работающих при высоких температурах. Эти смазки успешно применяют на резиновых заводах для обеспечения *работы узлов трения, эксплуатирующихся при* 160° *в атмосфере* паров серы и некоторых растворителей; в подшипниках, работающих при переменных нагрузках, достигающих 900 *кГ*, при температурах 175—205° *в течение более* 40 *дней*.

Некоторый интерес представляет также указание Холлингсуорса [5] о применении стронциевых смазок в подшипниках машины для разливки целлофана. *Эти узлы трения работают в условиях высоких температур* и подвергаются действию паров и конденсирующихся жидкостей. Применение специальных стронциевых консистентных смазок снижает количество *сортов консистентных смазок, необходимых для обеспечения* работы механизма, на 80% при уменьшении их расхода на 98%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Boner C. J. Ind. Eng. Chem., 29, 58—60, 1937.
2. Camelford James Allen. U. S. Pat. 2303256, nov. 24, 1942.
3. Farrington B. B. Ann. N. Y. Acad. Sci., 53 (Art. 4), 979—86, 1951.
4. Fraser Harold M. U. S. Pat. 2380960, aug. 7, 1945.
5. Hollingsworth D. F. Inst. Spokesman, 16, No. 6, 8, 1952.
6. Kolfenbach John J. and O' Halloran Rosemary, U. S. Pat. 2540533, feb. 6, 1951.
7. Kolfenbach John J. and O' Halloran Rosemary. U. S. Pat. 2540534, feb. 6, 1951.
8. McLennan Lester W. U. S. Pat. 2417429, march 18, 1947.
9. McLennan Lester W. U. S. Pat. 2417430, march 18, 1947.
10. Worth H. J. and McLennan L. W. Inst. Spokesman, 11, No. 4, 4-7, 9-15, 1947.
11. Worth Harry J., Page William H. and Cook James F. U. S. Pat. 2595556, may 6, 1952.

ГЛАВА 14

МЫЛА НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ КАК КОМПОНЕНТЫ КОНСИСТЕНТНЫХ СМАЗОК

1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

За редкими исключениями, мыла металлов, отличные от рассмотренных ранее, применяются лишь в консистентных смазках смешанного основания, где они составляют меньшую часть загустителя. В большинстве случаев такие мыла, вводимые в консистентные смазки, не предназначены для загущения смазочных масел. Следует все же отметить, что мыла некоторых металлов, не рассмотренные ранее, склонны к структурообразованию в минеральных маслах и лишь из-за высокой стоимости, дефицитности или плохих эксплуатационных свойств не получили промышленного распространения.

Лоуренс [13] указывает, что мыла лития, натрия, калия, рубидия, бария, кальция, алюминия, серебра, никеля, кобальта, меди, магния и уранила (UO_2) способны к структурообразованию в минеральных маслах и поэтому могут применяться для получения консистентных смазок. В своей более ранней работе [12] Лоуренс упоминал также стеараты цезия и железа. В первой работе [13] отмечается, что мыла цинка, ртути, тория, свинца, одновалентного таллия, бериллия и трехвалентного железа не образуют гелеобразных структур в маслах и поэтому не могут применяться для получения консистентных смазок.

Бонер [2] приготовил две серии мыл на различных жирных кислотах. Смазки, близкие по структуре к современным, были получены на кадмиевом, кобальтовом, ртутном, никелевом и стронциевом мылах.

Все возрастающее применение модификаторов структуры при загущении смазочных масел мылами может изменить наши взгляды на значение различных мыл в производстве консистентных смазок. По этой причине различные мыла, упоминаемые как Мак Леннаном [15, 16], так и Уорсом с сотрудниками [20, 21], могут приобрести определенное значение. В патентах [15, 20] приводятся данные о применении для загущения масел индивидуальных мыл. В патентах [16, 21] указывается на возможность использования мыл высших жирных кислот, образующих комплексные соединения с солями низкомолекулярных кислот. При этом катионы, входящие в состав мыла и соли, отличаются друг от друга.

В указанных выше патентах [15, 16, 20, 21] рекомендуется использовать мыла лития, натрия, калия, цезия, алюминия, индия, галлия, бериллия, цинка, кадмия, бора, олова, циркония, церия, ванадия, сурьмы, висмута, мышьяка, меди, молибдена, германия, ниобия, хрома, селена, теллура, вольфрама, магния, железа, никеля, кобальта и, конечно, бария, кальция, стронция и магния.

В следующих разделах рассмотрены только те мыла, которые нашли практическое применение в производстве консистентных смазок. Некоторые данные приведены в гл. 15, посвященной консистентным смазкам на смешанных мылах.

2. БЕРИЛЛИЕВЫЕ СМАЗКИ

Ноулс и сотрудники [10] применяли для загущения масла нафтенового основания ($\nu_{37,8^\circ} = 66{,}2$ *сст*) бериллиевые мыла алкенилянтарных кислот (C_{10}—C_{12}). Для приготовления таких мыл смесь жира и части минерального масла с окисью или гидроокисью металла выдерживают в течение 1—2 час. при температуре от 80 до 115°. Процесс приготовления смазки заключается в подогреве смеси бериллиевого мыла и масла до температуры, превышающей 230°. Образующаяся при этом каучукоподобная эластичная студнеобразная смазка напоминает по виду темную амбру. При 20%-ной концентрации бериллиевого мыла температура каплепадения смазки превышает 260°. Температура каплепадения смазки, содержащей 8,3% бериллиевого мыла, равняется 150°, пенетрация до перемешивания 359, а пенетрация после перемешивания 334.

Бериллиевые мыла алкенилянтарных кислот могут применяться в смеси с другими мылами для получения консистентных смазок смешанного основания. Концентрация бериллиевого мыла в загустителе должна быть не ниже 50%. В заключение необходимо отметить высокую стоимость и ограниченность ресурсов бериллиевых соединений.

3. КАДМИЕВЫЕ СМАЗКИ

Бонер [2] установил, что для получения консистентных смазок в случае загущения масел как нафтеновых, так и парафинистых нефтей достаточно 10% кадмиевого мыла стеариновой кислоты двойного прессования. Такая смазка имеет пенетрацию до перемешивания 200, температуру каплепадения 85° и не выделяет масло при хранении в течение 30 дней. Добавление 0,5% воды к этой смазке вызывает ее размягчение и приводит к отделению от нее масла. После охлаждения подогретой до 125° смеси кадмиевого мыла и масла с добавкой 0,5% стеариновой кислоты образуется твердая консистентная смазка.

Достойно упоминания сообщение Боудена и сотрудников [3] о применении кадмиевых мыл в качестве смазочных материалов. Ими было установлено, что температура перехода от плавного к скачкообразному движению в случае смазывания двух плоских трущихся поверхностей кадмиевыми мылами и особенно пальмитатом кадмия в растворе или в твердом виде весьма высока. Эта температура соответствует плавлению адсорбированной твердой пленки мыла или ее растворению в растворителе, что характеризует противоизносные свойства смазочного материала. Приведенные данные свидетельствуют о хороших смазочных свойствах кадмиевых консистентных смазок.

4. ЦЕРИЕВЫЕ МЫЛА В СМАЗОЧНЫХ МАСЛАХ

Бонером [2] были получены цериевые мыла стеариновой кислоты двойного прессования и жирных кислот животного жира. При принятой им технологии приготовить на этих мылах консистентные смазки не удалось, однако, используя другие способы производства или применяя новые модификаторы структуры, можно рассчитывать на получение цериевых консистентных смазок. В качестве модификаторов структуры Бонер испытывал только воду и жирные кислоты.

5. ХРОМОВЫЕ МЫЛА В КОНСИСТЕНТНЫХ СМАЗКАХ

Загущение смазочных масел хромовыми мылами [2] не дало положительных результатов, однако и в этом случае уместно сказать, что можно разработать способы получения хромовых консистентных смазок.

Клемгард [9, стр. 684] утверждает, что присутствие олеата хрома улучшает антикоррозионные свойства консистентных смазок по отношению к черным металлам.

6. КОБАЛЬТОВЫЕ СМАЗКИ

Бонер [2] для загущения смазочных масел нафтенового и парафинового оснований применял кобальтовое мыло стеариновой кислоты двойного прессования.

Приготовленная кобальтовая смазка имела прозрачную маслянистую текстуру и пурпурный цвет; температура ее каплепадения равнялась 75°, пенетрация до перемешивания 180. Выделения масла из смазки за 30 дней хранения совершенно не наблюдалось. Введение в кобальтовую смазку, загущенную 10% мыла, воды (0,5%) приводит к образованию неоднородного смазочного материала. В то же время присутствие до 0,5% свободной жирной кислоты не сказывается на структуре кобальтовых смазок.

7. МЕДНЫЕ МЫЛА В СМАЗОЧНЫХ МАСЛАХ

Поскольку медные мыла являются сильными катализаторами окисления смазочных масел, их применение для производства консистентных смазок нецелесообразно.

Бонер [2] получал медные мыла стеариновой кислоты двойного прессования и жирных кислот животного жира. Попытки использовать эти мыла для загущения смазочных масел окончились неудачно.

8. ЖЕЛЕЗНЫЕ МЫЛА В КОНСИСТЕНТНЫХ СМАЗКАХ

Косен [11] указывает на возможность применения железных мыл (концентрация до 30%) для улучшения смазочных свойств или «маслянистости» смазочных материалов. Железные мыла осаждают из раствора натриевых мыл путем его обработки $FeCl_3$. Осадок промывают для удаления хлористого натрия и обезвоживают в присутствии минерального масла. После обезвоживания мыльный концентрат быстро разбавляют остатком масла. Указывают, что железное мыло при охлаждении мыльно-масляного расплава кристаллизуется в виде отдельных маленьких частиц. Эти частицы не выпадают из суспензии в течение достаточно длительного времени.

Клемгард [9, стр. 409] указывает на смазку, по-видимому, содержащую железные мыла или другие органические железные соединения, которая с успехом использовалась в подшипниках погонов орудийных башен на линкорах.

Левант [14] сообщает, что железные мыла пригодны для загущения минеральных масел, однако Бонеру [2], использовавшему два различных железных мыла, не удалось приготовить на них консистентные смазки.

Даже если возможность использования железных мыл для загущения масел будет доказана, следует помнить об утверждении Коллакотта [5]: «Хотя железные мыла значительно повышают вязкость минерального масла, во избежание окисления и образования осадков более целесообразно использовать для этих целей свинцовые мыла».

9. МАГНИЕВЫЕ СМАЗКИ

Клемгард [9, стр. 683] утверждает, что при загущении смазочного масла 5—6% стеарата магния могут быть получены консистентные смазки с пенетрацией после перемешивания, изменяющейся в пределах от 200 до 300. Для этого смесь готовых мыл и масла нагревают до 160—175° и выдерживают при такой температуре 30—60 мин. Горячую смазку сли-

вают в тару, где она охлаждается в течение 4 дней. Смазку можно несколько быстрее охлаждать в противнях.

Температура плавления полученной таким образом смазки 60—65°. Бонеру [2] при загущении минерального масла 10% магниевого мыла стеариновой кислоты двойного прессования удалось получить смазку с температурой каплепадения 75°.

Легко окрашенные смазочные масла, загущенные стеаратом магния, по внешнему виду напоминают прозрачные алюминиевые смазки. Упомянем кстати, что стоимость стеарата магния выше, чем стеарата алюминия.

Гарлик [6] утверждает, что в магниевых консистентных смазках обычно присутствует избыток окиси магния и поэтому такие смазки рекомендуются для защиты от коррозии.

Ноулсом и сотрудниками [10] были получены и применялись для загущения минеральных масел магниевые мыла алкенилянтарных кислот. Метод приготовления таких мыл состоит в нагревании альдегида алкенилянтарной кислоты с окисью магния в присутствии воды и смазочного масла при температуре от 80 до 115° в течение 1—2 час. Полученную мыльно-масляную суспензию обезвоживают путем нагрева до 150—160° и выдерживают при этой температуре в течение 30—60 мин. После этого ее подогревают до 230—260°, выдерживают 1—2 часа при этой температуре и охлаждают до комнатной температуры.

Наилучшие результаты при производстве магниевых мыл дает применение алкенилянтарных кислот с длиной цепи от C_{10} до C_{12}. Данные о влиянии природы смазочных масел на структуру смазок, загущенных магниевыми мылами алкенилянтарных кислот, представлены в табл. 82.

Таблица 82

Влияние природы смазочного масла на структуру магниевых смазок [10]

Загущаемые масла	Содержание мыла, %	Структура смазки
Парафинового основания		
$\nu_{37,8°} = 20$ *сст*	20	Гелеобразная
$\nu_{37,8°} = 36$ *сст*	20	»
$\nu_{37,8°} = 72$ *сст*	20	»
$\nu_{37,8°} = 175$ *сст*	20	Мягкая смесь масла и гелеобразных частиц мыла
Остаточное парафинового основания		
$\nu_{98,9°} = 196$ *сст*	20	Вязкая жидкость. Структура отсутствует
Нафтенового основания		
$\nu_{37,8°} = 65$ *сст*	15	Твердая гелеобразная
Парафинового основания		
$\nu_{37,8°} = 12$ *сст*	32,5	Мягкий тягучий гель
SAE 20	15	Мягкий гель
Смесь 2,9% нафтенового и 97,1% парафинового оснований (SAE 20)	10	Липкий прозрачный гель

Из данных, приведенных в таблице, следует, что на маловязких маслах (нафтеновых и парафинистых) могут быть получены достаточно высококачественные магниевые консистентные смазки. Получение магниевых смазок на вязких маслах не дает положительных результатов. Из материалов, обобщенных в табл. 83, видно, что загущающая способность магниевых мыл алкенилянтарных кислот C_{10}—C_{12} повышается при загущении масел нафтенового основания. Эти мыла могут быть использованы также для загущения почти всех синтетических смазочных жидкостей.

Таблица 83

Некоторые характеристики консистентных смазок, загущенных мылами алкенилянтарных кислот [10]

Мыла	Загущаемые масла	Температура каплепадения, °С	Пенетрация	
			до перемешивания	после перемешивания
Магниевое, 5%	Нафтенового основания $\nu_{37,8°} = 65$ сст	Выше 260	365	Чрезмерно мягкая
Магниевое, 10%	$\nu_{37,8°} = 65$ сст	То же	226	320
Магниевое, 15%	$\nu_{37,8°} = 65$ сст	»	133	273
Магниевое, 15%	Парафинового основания SAE 20	»	252	341
Бериллиевое, 20%	Нафтенового основания $\nu_{37,8°} = 65$ сст	»	—	—
Бериллиевое, 8,3%	$\nu_{37,8°} = 65$ сст	148,9	359	334
Алюминиевое, 20%	$\nu_{37,8°} = 65$ сст	Выше 260	—	—
Алюминиевое, 11,4%	$\nu_{37,8°} = 65$ сст	То же	Чрезмерно мягкая	369

10. МАРГАНЦЕВЫЕ МЫЛА В СМАЗОЧНЫХ МАСЛАХ

Бонером [2] были получены марганцевые мыла стеариновой кислоты двойного прессования и жирных кислот животного жира. Попытки использовать эти мыла как в чистом виде, так и в присутствии воды или свободных жирных кислот для загущения смазочных масел не увенчались успехом. Важно указать то, что марганцевые мыла могут катализировать процесс окисления минеральных масел.

11. РТУТНЫЕ СМАЗКИ

Бонер [2] установил, что ртутные мыла стеариновой кислоты двойного прессования могут быть использованы для загущения смазочных масел. Получаемая при этом консистентная смазка, содержащая 10% мыла, имеет пенетрацию 260 и температуру каплепадения 105°. Эта смазка после хранения в течение 30 дней выделяет около 3% масла. При добавлении к смазке 0,5% воды она остается достаточно твердой, однако при этом, очевидно, происходит частичный гидролиз мыла, что подтверждается наблюдающимся выделением тяжелого осадка серого цвета. При добавлении к смазке 0,5% свободной жирной кислоты наблюдается лишь незначительное изменение свойств ртутных консистентных смазок. При загущении ртутными мылами масел нафтенового и парафинового оснований образуются непрозрачные консистентные смазки.

12. НИКЕЛЕВЫЕ СМАЗКИ

Нейман [18] сообщает, что структуры, образуемые в нефтепродуктах пальмитатом никеля, легко разжижаются. Однако Бонеру [2] при введении в маловязкие масла нафтенового и парафинового оснований 10% никелевого мыла стеариновой кислоты двойного прессования удалось получить удовлетворительную консистентную смазку. Эта никелевая смазка напоминает прозрачное сливочное масло зеленого цвета. Ее пенетрация до перемешивания равняется 230, а температура каплепадения 65°. При добавлении к смазке 0,5% воды она приобретает мутный внешний вид и становится более плотной.

13. СЕРЕБРЯНЫЕ СМАЗКИ

По данным Моргана [17], консистентные смазки, содержащие серебряные мыла жирных кислот, стабильны и пластичны в широком диапазоне температур и могут поэтому с успехом использоваться в авиации. Смесь стеарата серебра и смазочного масла, нагретого до 205°, при 105° приобретает сине-черный цвет. При быстром охлаждении этой смеси в тонком слое может быть получена мягкая смазка.

При испытании консистентной смазки, содержащей 87,6% масла, 11,2% стеарата серебра и 1,4% стеарата алюминия на четырехшариковой машине трения, нагрузка заедания превышала 450 *кГ*.

14. ОЛОВЯННЫЕ МЫЛА В КОНСИСТЕНТНЫХ СМАЗКАХ

Бонеру [2] не удалось получить консистентные смазки путем загущения минерального масла двумя различными оловянными мылами. Тем не менее такие мыла имеют определенное значение при производстве смазочных материалов. Прежде всего оловянные мыла, как установили Хелмор и Мардлес [8], обладают высокими антиокислительными свойствами и снижают осадкообразование в минеральных маслах. Оловянные мыла оказались эффективными антиокислительными присадками и в некоторых консистентных смазках. Консистентные смазки, содержащие оловянные мыла и мыла других металлов, следует отнести к смазкам на смешанных мылах.

15. ЦИНКОВЫЕ МЫЛА В КОНСИСТЕНТНЫХ СМАЗКАХ

В следующей главе приведены некоторые примеры, касающиеся применения цинковых мыл в консистентных смазках смешанного основания. Цинковые мыла в чистом виде для изготовления консистентных смазок не применяются ввиду отсутствия у них способности загущать жидкие масла. Отсутствие загущающей способности цинковых мыл, очевидно, связано с их чрезмерно быстрой кристаллизацией в минеральных маслах. Кроме того, как предполагает Лоуренс [12], цинковые мыла неспособны к структурообразованию в маслах. Бонер [2] приготовил цинковые мыла стеариновой кислоты двойного прессования и жирных кислот животного жира. После охлаждения расплава этих мыл в маслах нафтенового и парафинового оснований наблюдалось полное отделение мыла от масла.

Вместе с тем Клоуер [4, стр. 107] утверждает, что цинковые консистентные смазки имеют высокую водоупорность и часто применяются для смазки плунжеров гидравлических подъемников и механизмов водяных помп. В качестве защитных смазок они используются для предотвращения ржавления проволочных канатов, работающих в воде.

Известны цинковые консистентные смазки, в которых стеарат цинка, по-видимому, загущает жидкое масло подобно наполнителям (за счет своего объема), но не в качестве структурообразующего агента. Например, Герлихер и Баннон [7] получали консистентные смазки, не затвердевавшие при очень низких температурах (до $-70 \div -95°$), путем смешения порошкообразных мыл с легкими углеводородами (лигроин и т. п.). Характерная особенность этих смазок заключается в том, что при частичном удалении растворителя твердая фаза смазки продолжает выполнять функции смазочного материала. Для этой цели использовались бариевые мыла и стеараты кальция, магния и цинка. Наилучшие результаты были получены при применении цинкового мыла. Для приготовления этих мыл целесообразно использовать насыщенные жирные кислоты, химически инертные по отношению к непредельным углеводородам и не склонные к реакциям полимеризации или конденсации в присутствии катализато-

ров Фриделя-Крафтса. Содержание стеарата цинка в таких смазках изменяется в пределах от 20 до 60%. Как видно из табл. 84, повышение концентрации мыла улучшает качество подобных смазок.

Таблица 84

Некоторые характеристики смесей стеарата цинка и уайт-спирита [7]

Содержание стеарата цинка, %	Температура застывания по ASTM в °С, ниже	Пенетрация при 25°	Вязкость [1] при 25°
10 (мыло выпадает в осадок)	—73	2296 [2]	35,2
20 (мыло выпадает в осадок)	—57	2137 [2]	73,2
30	—57	1119 [2]	1506,7
40	—51	459 [2]	—
50	—	285 [2]	—
60 (получение мыльно-масляной суспензии затруднено)	—	15 [3]	—

[1] Единицы размерности вязкости в оригинале не указаны (по-видимому сек. Сейболта универсал) *(Прим. ред.)*.
[2] Пенетрация определена по стандарту ASTM D217-38T *(Прим. ред.)*.
[3] Пенетрация определена на пенетрометре Ричардсона по стандарту ASTM D217-52T *(Прим. ред.)*.

При изготовлении смазок, предназначенных для заправки солидолонагнетателями, содержание стеарата цинка должно составлять 30—35% вес. Масленочные смазки содержат от 45 до 50% стеарата цинка.

При получении таких смазок допускается засыпать мыльный порошок в жидкость или, наоборот, постепенно приливать лигроин к мылу. И в том, и в другом случаях необходимо обеспечить интенсивное перемешивание или перетирание мыльно-масляной суспензии. Процесс производства протекает при температурах 40—65° под давлением, что предотвращает испарение лигроина. В состав одной из таких цинковых консистентных смазок входит 30% стеарата цинка и 70% уайт-спирита, практически не содержащего непредельных углеводородов. Эта пастообразная смазка применялась на установках для производства бутилкаучука, работающих при низких температурах.

Баннон [1] разработал рецептуру цинковых смазок, отличающихся от только что рассмотренных тем, что вместо лигроина для их производства применяют несколько более тяжелые нефтепродукты (керосин или маловязкие смазочные мыла). Эти смазки используют на установках по производству бутилкаучука. Применяемые нефтепродукты должны быть химически инертны к действию дымящейся серной кислоты и хлористого алюминия. Удовлетворительные результаты даст применение белых масел, а также смесей нефтяных дистиллятов, не содержащих полярных соединений.

В состав этих смазок входит от 10 до 60% стеаратов бария, кальция, магния или цинка. Наиболее высококачественные смазки получают при использовании для их производства от 35 до 45% стеарата цинка.

В качестве примера можно указать смазку, содержащую 35% вес. стеарата цинка и 65% вес. смеси газойля и смазочного масла. Нефтепродукты обрабатывали дымящейся серной кислотой. Эта консистентная смазка обеспечивала нормальную работу запорной арматуры и других механизмов низкотемпературных химических установок.

Смазочные материалы, не растворяющиеся в углеводородных средах и пригодные для применения при температурах ниже —75°, были разработаны Смоллом и Томасом [19]. В состав одной из таких смазок входит 47,4% стеарата цинка, 36,8% этиленгликоля, 7,9% воды и 7,9% сульфо-

ната натрия. Кроме того, может присутствовать глицерин и другие многоосновные спирты или гликоли.

В заключение укажем на существование полужидких смазочных материалов, загущенных нафтенатом цинка.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bannon John H. U. S. Pat. 2362233, nov. 7, 1944.
2. Boner C. J. Ind. Eng. Chem., 29, 59, 1937.
3. Bowden F. P., Gregory J. N. and Taber D. Nature, 156, 97—101, 1945.
4. Clower. Lubrication and Lubricants. New York, McGraw-Hill Book Co., 1939.
5. Collacott R. A. Eng. and Boiler House Rev., 55, 60, 62, 1941.
6. Garlick. Ind. Chemist, 7, 249—52, 1931.
7. Gerlicher Robert A. and Bannon John H. U. S. Pat. 2356313, aug. 22, 1944.
8. Helmore Wm. and Mardles Ernest W. J. British Pat. 398222, sept. 11, 1933.
9. Klemgard E. N. Lubricating Greases. Their Manufacture and Use. New York, Reinhold Publishing Corp., 1937.
10. Knowles Edwin C., Eckert George W. and Puryear Oney P. U. S. Pat. 2528373, oct. 31, 1950.
11. Koethen Frederick L. U. S. Pat. 1758446, may 13, 1930.
12. Lawrence A. S. C. J. Inst. Petroleum Technol., 24, 207—20, 1938.
13. Lawrence A. S. C. J. Inst. Petroleum, 31, 303—14, 1945.
14. Левант Г. Е. Коллоидн. журн. 3, 143—50, 1937.
15. McLennan Lester W. U. S. Pat. 2417428, march 18, 1947.
16. McLennan Lester W. U. S. Pat. 2417429, march 18, 1947.
17. Morgan John D. U. S. Pat. 2391842, dec. 25, 1945.
18. Neyman E. Kolloid Z., 77, 270—2.
19. Small Augustus B. and Thomas Robert M. U. S. Pat. 2514296, july 4, 1950.
20. Worth Harry J., Page William H. and Cook James F. U. S. Pat. 2595556, may 6, 1952.
21. Worth Harry J., Page William H. and Cook James F. U. S. Pat. 2595557, may 6, 1952.

ГЛАВА 15

КОНСИСТЕНТНЫЕ СМАЗКИ НА СМЕШАННЫХ МЫЛАХ

1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

В настоящей главе рассматриваются консистентные смазки, содержащие мыла двух и более металлов. Эти мыла готовят на основе жирных или высокомолекулярных кислот, например, нафтеновых, сульфоновых и т. п. В состав смазок могут входить мыла металлов, как способные к структурообразованию в маслах, так и не загущающие их. По-видимому, основной мыльный компонент, как правило, должен быть способен к образованию структуры консистентных смазок.

Поскольку мыла, содержащиеся в консистентных смазках на смешанных мылах, редко присутствуют в равных количествах, мыло, входящее в состав смазки в большем количестве, обычно упоминается первым. Например, если загуститель состоит из 10% натриевого и 2% кальциевого мыла, консистентная смазка называется натриево-кальциевой. Того же принципа мы будем придерживаться при наименовании смазок, загущенных мылами более чем двух оснований.

В этой главе мы попытаемся рассмотреть комбинации мыл, применение которых в консистентных смазках дает положительный эффект (некоторые такие комбинации рассмотрены в главах, посвященных отдельным типам консистентных смазок); мы остановимся на изменениях свойств консистентных смазок, связанных с введением второго мыла. Будет описана также технология производства консистентных смазок на смешанных мылах.

2. СТРУКТУРА СМАЗОК НА СМЕШАННЫХ МЫЛАХ

Можно предполагать, что структура консистентных смазок на смешанных мылах в большей или меньшей степени походит на структуру смазок, загущенных мылом, преобладающим в смешанном мыльном загустителе. В связи с тем, что одни мыла могут действовать как модификаторы структуры по отношению к другим, присутствие в консистентных смазках небольших добавок мыл, отличных по характеру от основного мыльного загустителя, в первую очередь связано с их влиянием на структуру смазок.

Модификация структуры консистентной смазки может быть связана с изменением растворимости основного мыла, скорости его кристаллизации из минерального масла или нарушением формы кристаллитов мыл, образующихся при охлаждении смазки. Структурные изменения могут определяться протеканием реакции двойного обмена при смешении мыл двух различных оснований в общем растворителе. Образующиеся в этом случае (после достижения химического равновесия) мыла будут отличаться от исходных мыл, введенных в смазки.

Наряду с мылами в смазки могут быть введены небольшие количества и других компонентов. Такие примеси также могут действовать в качестве

модификаторов структуры смазок. Примером подобного рода добавок могут служить жирные кислоты, присутствующие, например, в алюминиевых мылах и консистентных смазках, загущенных этими мылами. Очень часто в смазках присутствуют и даже специально вводятся в них вода и глицерин.

В некоторых случаях структурные изменения, связанные со смешением различных мыл или различных консистентных смазок, могут быть настолько велики, что это приводит к полному разжижению смесей. Такие факты описаны О'Галлораном [55], который установил, что при смешении смазки, загущенной натриевыми мылами высоко- и низкомолекулярных кислот, с кальциевыми или литиевыми консистентными смазками образуется жидкая масса. Аналогичные результаты были получены при смешении натриево-бариевых консистентных смазок со смазкой, содержащей натриевые мыла сурепного масла.

Вероятность изменения структуры мыльно-масляных систем, очевидно, возрастает при введении в их состав нескольких мыл.

Рассматриваемые ниже данные относятся главным образом к смазкам, изготовляемым на минеральных маслах. Следует, однако, предполагать, что консистентные смазки на синтетических смазочных жидкостях подчиняются аналогичным закономерностям.

3. СВОЙСТВА СМАЗОК НА СМЕШАННЫХ МЫЛАХ

В некоторых случаях разработка рецептур смазок на смешанных мылах может быть хотя бы частично теоретически обоснована. Однако, как правило, подбор комбинаций различных мыльных загустителей осуществляется эмпирически. Лишь в отдельных патентах имеются попытки объяснить причины улучшения качества консистентных смазок при использовании данной комбинации мыльных загустителей. Обычно же в них просто указывается на те или иные особенности эксплуатационных характеристик рекомендуемых смазок. Свойства смазок на смешанных мылах зависят не только от природы мыл, но и от их соотношения в мыльном загустителе.

Иногда указывают, что смазки на смешанных мылах имеют ряд преимуществ перед обычными консистентными смазками. Однако обычно при использовании для производства смазок смеси мыл преследуется цель улучшения какого-либо одного показателя ее качества. Более подробно вопросы улучшения качества консистентных смазок при использовании смешанных мыл рассмотрены в следующих разделах.

Механическая стабильность

Имеющиеся патентные данные свидетельствуют об улучшении механической стабильности консистентных смазок при добавлении к ним мыл второго металла. Для оценки механической стабильности смазок может быть использована мешалка от пенетрометра с механическим приводом (100 000-кратное перемешивание), роликовый прибор Шелл или специальные стенды.

Мэррей и Тейср [53], изучавшие брикетные смазки, применяли для их испытания метод, моделирующий работу смазки в подшипниках сушильных валков бумажных машин. В подобных узлах трения консистентная смазка, загущенная натриевыми мылами глицеридов жирных кислот, образует при работе в диапазоне температур от 90 до 120° на смазываемой поверхности волокнистую пленку, что приводит к чрезмерному расходу смазочного материала. При введении в смазку достаточного количества мыла многовалентного металла можно предотвратить наволакивание смазки. Для иллюстрации улучшения качества смазок уместно указать расходы брикетных смазок, содержащих натриевые и натриево-бариевые

мыла. Эквивалентное соотношение бариевого и натриевого мыл в последней смазке составляло 1 : 1,4. Расход этой смазки равнялся 0,047 *г/час*, в то же время расходы натриевых смазок—0,57, 0,194 и 0,079 *г/час*. При производстве подобных смазок иногда используют также натриево-кальциевые мыла.

Механическая стабильность консистентных смазок на смешанных мылах зависит не только от их состава. Для исследования влияния технологии изготовления на механическую стабильность смазок Морвей и сотрудники [51] приготовили натриево-бариевую консистентную смазку следующего состава: 15% гидрированного рыбьего жира, 5% кислот гидрированного рыбьего жира, 2,4% гидрата окиси натрия, 3,2% октагидрата гидроокиси бария и 74,4% мидконтинентского масла ($\nu_{98,9°}$ = = 5,8 *сст*). При изготовлении этой смазки смесь жиров и жирных кислот с равным количеством минерального масла частично омыляют гидратом окиси бария, после чего для завершения омыления жировых материалов к ней добавляют гидрат окиси натрия. Мыльную основу обезвоживают при температуре ниже температуры плавления мыл, добавляют к ней остаток масла и всю массу подогревают до 205°, что, очевидно, обеспечивает полное растворение мыл в масле. Затем половину мыльно-масляного расплава, пропуская через холодильник, быстро охлаждают до 18°.

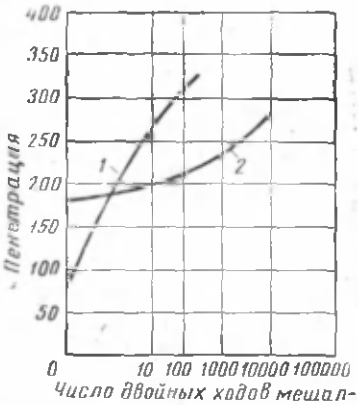


Рис. 124. Зависимость механической стабильности натриево-бариевой смазки от способа ее охлаждения.

1 — смазка, охлажденная в противнях; *2* — смазка, пропущенная через холодильник.

Другую половину разливают на противни и медленно охлаждают до комнатной температуры без перемешивания. Смазку, охлажденную в противнях, на следующий день перемешивают для придания ей гладкой структуры. Смазки, получающиеся при обоих способах охлаждения, на вид гладкие, однородные и маслянистые. Однако консистентная смазка, полученная по методу быстрого охлаждения, имеет более высокую механическую стабильность, чем смазка, охлажденная в противнях (рис. 124).

Имеются указания [50] на то, что при быстром охлаждении и полном диспергировании мыл механическая стабильность и работоспособность натриево-кальциевых и натриево-литиевых консистентных смазок также существенно улучшается.

Девис и Ноад [11] рекомендуют применять консистентные смазки с чрезвычайно высокой механической стабильностью, загущенные смесью мыл двух щелочных металлов (литиевое мыло жирных оксикислот или их глицеридов и натриевое или калиевое мыло жирных кислот или их глицеридов). Соотношение литиевого и второго щелочного (как правило, натриевого) мыл имеет решающее значение и должно лежать в пределах от 90 : 10 до 95 : 5 (по весу). Установлено, что при других соотношениях механическая стабильность консистентных смазок ухудшается.

Следует упомянуть, что механическая стабильность консистентных смазок, по данным этих исследователей, в некоторой мере зависит от содержания в мыльном загустителе свободных гидратов окиси металлов.

О'Галлоран и Колфенбах [56] доказали возможность получения натриево-бариевых консистентных смазок, отличающихся превосходной механической стабильностью. Как видно из данных, приведенных в табл. 85, состав жирных кислот, используемых для приготовления мыл, существенно влияет на механическую стабильность смазок.

Таблица 85

Влияние молекулярного веса жирных кислот на механическую стабильность натриево-бариевых смазок [56]

Содержание жирных кислот, %						Пенетрация смазки после 60 000-кратного перемешивания
C_{12}	C_{14}	C_{16}	C_{18}	C_{20}	C_{22}	
6,1	89,7	3,7	—	—	—	Мыло не диспергируется в масле
24,9	37,6	30,6	3,4	—	—	То же
—	15,8	56,6	20,4	3,4	1,2	350
—	1,2	20,4	76,8	—	—	348
—	—	55,0	45,0	—	—	361
—	7,3	31,0	23,7	21,8	12,0	365
—	1,7	13,3	16,9	37,4	28,4	370
3,0	45,6	12,2	38,4	—	—	Смазка превратилась в жидкость
—	—	—	11,7	—	87,0	310
0,6	10,1	18,7	69,0	—	—	305
1,8	27,8	15,4	53,6	—	—	334
7,5	12,1	23,5	54,8	—	—	310

В состав консистентных смазок, разработанных О'Галлораном и Колфенбахом, входят следующие компоненты: 15% предельных жирных кислот, 2% гидроокиси натрия, 0,9% октагидрата гидроокиси бария, 12,4% экстракта фенольной очистки масляного дистиллята из нефтей побережья Мексиканского залива ($\nu_{98,9^\circ} = 3{,}2$ *сст*), 69,3% экстракта фенольной очистки масляного дистиллята из западновиргинских нефтей ($\nu_{98,9^\circ} = 5{,}4$ *сст*) и 0,4% фенил-*α*-нафтиламина. Готовые консистентные смазки содержат около 16% смешанного мыла; молярное отношение натриевых и бариевых мыл равняется 17 : 1.

При получении этих смазок гидроокись бария в виде 10%-ного раствора приливают к смеси жирных кислот и масляного дистиллята из нефтей побережья Мексиканского залива, подогретой до 65°. После перемешивания в течение 15 мин. туда же добавляют водный раствор гидроокиси натрия. Готовую мыльную основу обезвоживают, смешивают с маслом из западновиргинских нефтей и подогревают до 205°. К этому моменту кислотность смазки должна быть равна 0,4% (в пересчете на олеиновую кислоту). После добавки к смазке фенил-*α*-нафтиламина ее сливают слоем толщиной 12,5 *см* на противни. Охлажденную в течение 10—16 час. застывшую смазку разрушают в мешалке от пенетрометра с механическим приводом, оборудованной перфорированной пластинкой с мелкими отверстиями. Выдержавшей испытание считается та смазка, пенетрация которой после дополнительного 60-кратного перемешивания в стандартной мешалке от пенетрометра не превышает 345—350 при 25°.

О'Галлоран [57] указывает, что в случае применения для загущения масел смеси литиевых и кальциевых мыл механическая стабильность смазок улучшается. Наиболее целесообразно использовать мыла жирных кислот гидрированного рыбьего жира. Молярное отношение литиевых и кальциевых мыл должно лежать в пределах от 6 : 1 до 3 : 1. При увеличении содержания кальциевого мыла сверх указанных выше пределов структура смазки не образуется. Использование кальциевого мыла в меньшем количестве сводит на нет преимущества, связанные с применением смеси мыл. Утверждают, что кальциевое мыло в этих смазках может быть заменено стронциевым, однако сведения о практическом применении стронциевого мыла отсутствуют.

Мур и сотрудники [37] разработали метод улучшения механической стабильности литиевых консистентных смазок, заключающийся во введении в смазку от 0,01 до 1% мыл щелочных металлов некоторых оксикис-

лот. Оксигруппа в этих кислотах отстоит не далее чем на 9 углеродных атомов от карбоксильной группы. К таким кислотам относятся в частности γ-оксивалериановая или 4-кетовалериановая кислота.

Уитней [63] предложил для улучшения механической стабильности консистентных смазок, содержащих от 10 до 20% литиевого мыла, добавлять к ним не менее 4% кальциевого мыла и от 0,1 до 1,5% свободных жирных кислот.

Структурные изменения

Можно привести много примеров влияния на структуру консистентных смазок добавки к ним мыл второго основания. Уиллок и сотрудники [64] доказали возможность изменения характера волокон мыла в смазках, загущенных олеатом алюминия, при добавлении к ним от 0,2 до 1% кальциевого мыла. Эти исследователи разработали смазку для шахтных вагонеток, содержащую 71% пенсильванского масла ($\nu_{37,8°} = 43$ *сст*), 27% олеата алюминия, 1% кальциевого мыла и 1% олеиновой кислоты.

Финлей [14], *возможно, был первым исследователем*, указавшим на изменение мыльных волокон в натриевых консистентных смазках при добавлении к последним кальциевого мыла. Он разработал смазку следующего состава: 16,5% животного жира, 2,5% каустической соды, 2,5% извести, 5% нефтяных остатков и 73,5% минерального масла. Присутствие натриевого мыла способствует образованию волокнистой структуры смазки, а добавка кальциевых мыл приводит к уменьшению длины мыльных волокон.

Использование натриево-кальциевых мыл при изготовлении смазок для быстроходных шариковых и роликовых подшипников рекомендуется также Кауфманом и Пуриером [24]. При загущении масел 16% натриевого и 3,9% кальциевого мыла получают коротковолокнистую консистентную смазку с пенетрацией до перемешивания 260. К достоинствам этой смазки следует отнести то, что она сохраняет свою коротковолокнистую текстуру при повышенных температурах.

Один из недостатков алюминиевых консистентных смазок заключается в том, что они при работе в условиях повышенных температур приобретают каучукоподобную или гелеобразную текстуру. По данным Вебстера [62], в случае введения в алюминиевые смазки мыл других *металлов подобные изменения* могут быть предотвращены. Смазка, предложенная им, содержит 91—93% алюминиевого и 9—7% натриевого мыла. Технология ее изготовления заключается в смешении приготовляемых отдельно алюминиевой и натриевой консистентных смазок на холоду. Ввиду того, что *исходные консистентные смазки, используемые Вебстером*, предназначались для смазки механизма газораспределения мотоциклетных и авиационных двигателей, они готовились на маслах вязкостью от 40 до 50 *сст* при 98,9°.

Фройлер [19] для предотвращения структурных изменений в алюминиевых консистентных смазках при нагревании их до 70° и выше рекомендует вводить в их состав магниевое мыло. В консистентные смазки, загущенные 2—15% стеарата алюминия, добавляют 0,1—5% стеарата магния. Оба мыла в готовом порошкообразном виде могут быть смешаны перед введением в масло или магниевое мыло может быть добавлено в горячую смазку после окончания диспергирования в ней алюминиевых мыл.

Морвей и Циммер [48] предложили рецептуру консистентной смазки, в которой предусматривается загущение минерального масла 5—12% смеси нафтенатов алюминия и кальция. Содержание нафтената алюминия должно быть по крайней мере в 2,5 раза выше, чем нафтената кальция. Эта смазка применяется в качестве полужидкого смазочного материала в узлах трения шасси автомобилей и ступицах катков гусеничных машин.

Ликата [30] указывает, что добавка небольшого количества бариевых, железных, кобальтовых, никелевых, цинковых или медных мыл высших жирных кислот к алюминиевым консистентным смазкам снижает опасность их перехода в каучукоподобное состояние при высоких температурах. Рекомендуемая им рецептура смазки включает 11% стеарата алюминия, 1% одного из указанных выше мыл и 88% масла парафинового основания.

Имеются указания [29], что добавка литиевого мыла также предотвращает нежелательные структурные изменения в алюминиевых консистентных смазках при повышенных температурах. Одна из таких смазок имеет следующий состав: 11% стеарата алюминия, 1% стеарата лития и 88% масла ($\nu_{37,8^\circ} = 20$ *сст*). Содержание алюминиевого мыла может изменяться в пределах от 2 до 20%, а литиевого мыла от 0,1 до 5%. Для приготовления литиевого мыла могут быть использованы смеси жирных кислот и даже нафтеновые кислоты. Литиевое мыло должно иметь нейтральную реакцию.

Концентрация мыльных присадок в алюминиевых консистентных смазках должна быть невысокой. Ликата [28] утверждает, что добавка всего 5% кальциевой или натриевой консистентной смазки к алюминиевым консистентным смазкам вызывает разжижение последних.

Присадка алюминиевых мыл способна изменять текстуру консистентных смазок, загущенных другими мылами. Линкольн и сотрудники [31] утверждают, например, что добавка 0,75% стеарата алюминия к некоторым натриевым консистентным смазкам приводит к ограничению длины волокон мыла в этих смазках.

Фрезер [17] указывает, что некоторые консистентные смазки, содержащие натриевые мыла 12-оксистеариновой кислоты, в результате обезвоживания приобретают зернистую структуру. Присадка мыл 12-оксистеариновой кислоты другого основания (особенно алюминиевых) в количестве от 0,5 до 5% предотвращает образование зернистой структуры.

Литиево-калиевые смазки, по данным Уитнея [63], имеют гладкую, однородную текстуру и не требуют поэтому специальной механической обработки подобно многим другим литиевым смазкам.

Консистенция

По данным Джорджи [22], алюминиево-литиевые мыла имеют высокую загущающую способность. Однако использование многих комбинаций различных мыл приводит к размягчению консистентных смазок. Так, Маасс [32] утверждает, что если при производстве кальциевых консистентных смазок применяется известь, содержащая значительное количество соединений магния, то готовая смазка имеет низкую консистенцию.

Согласно Фройлеру [19] при изготовлении консистентных смазок на алюминиевых и магниевых мылах общее количество мыла, необходимое для получения смазки с такой же пенетрацией, что и у чисто алюминиевых смазок, должно быть увеличено.

Эванс [13] указывает, что присутствие кальциевых или натриевых мыл вызывает размягчение алюминиевых консистентных смазок. Он не приводит точных данных о соответствующем изменении числа пенетрации смазок при этом.

По Моргану [44], пенетрация консистентной смазки, содержащей 11% стеарата лития, 2,2% стеарата алюминия, 0,5% трибутилфосфита и 76,3% малоочищенного петролатума, после перемешивания равняется 140. При добавлении к ней от 1 до 4% свинцового или серебряного мыла олеиновой кислоты получают более мягкие консистентные смазки. В частности, введение 2% олеата свинца увеличивает пенетрацию смазки после перемешивания до 240.

Уменьшение консистенции при введении свинцовых мыл характерно для большинства мыльных консистентных смазок. В наименьшей степени разрушение структуры смазок наблюдается в случае введения свинцовых мыл при возможно более низких температурах. Здесь уместно указать, что нафтенат свинца может быть введен в смазки при 70° и даже при более низких температурах.

Исследования Фрезера [17] подтверждают целесообразность введения свинцовых мыл при низких температурах. Им было установлено, что после подогрева смеси натриевой и свинцовой консистентных смазок (полученной по методу холодной варки) выше температуры плавления и последующего охлаждения смазка существенно размягчается.

Морвей и Циммер [37] установили, что цинковые мыла, используемые в консистентных смазках, имеющих кислую реакцию, как антиокислительные присадки не уступают по эффективности фенил-α-нафтиламину. Однако наряду с этим они установили, что стеарат цинка не может быть рекомендован для применения в консистентных смазках, поскольку он вызывает их размягчение и способствует отделению масла.

Коллоидная стабильность

По данным Миллера и Морвея [36], «выпотевание масла» из консистентных смазок, загущенных щелочными, щелочно-земельными или свинцовыми мылами, можно предотвратить путем добавки к ним до 2,5% мыл некоторых металлов. В качестве мыльных присадок, улучшающих коллоидную стабильность, рекомендуется применять олеат, линолеат и нафтенат кобальта или кадмия, кобальтовые и кадмиевые мыла жирных кислот, полученных при окислении парафина, и линолеат марганца.

Мыльные присадки добавляют к смазкам после омыления жиров или жирных кислот. В одну из консистентных смазок, содержащую 18,02% кальциевых мыл животного жира, добавляли 1% линолеата марганца или стеарата кадмия. В другом случае для загущения смазочных масел использовали смесь кадмиевого или кобальтового мыла (2%) с олеатом (8%) и стеаратом кальция (3%). Известна также смазка, содержащая 89% масла, 10% олеата свинца и 1% олеата кадмия или кобальта.

Нельсон и сотрудники [54] изучили влияние на синерезис кальциевых и кальциево-натриевых консистентных смазок добавок сульфонатов натрия. Введение от 2 до 20% нефтяных сульфонатов, считая на содержание мыла, улучшает коллоидную стабильность этих смазок. Такие добавки особенно эффективны при стабилизации консистентных смазок, содержащих менее 6% мыла.

Морган [39] установил, что коллоидная стабильность смазок, получаемых в результате загущения сложных эфиров смешанными мылами, подчиняется тем же закономерностям, что и смазок на минеральных маслах. Так, например, присутствие стеарата алюминия улучшает структурообразование и соответственно повышает коллоидную стабильность консистентных смазок, получаемых при загущении дибутилфталата стеаратом лития. В частности, высококачественная консистентная смазка может быть получена из следующих компонентов: дибутилфталата (93%), стеарата лития (6%) и стеарата алюминия (1%).

Фрезер [17] описывает консистентную смазку, в состав которой входят натриевые мыла (4,2%), стеарат алюминия (0,2%) и алюминиевое мыло гидрированного касторового масла (0,3%). Эта консистентная смазка не выделяет масла и чрезвычайно стабильна во время хранения. Фрезер утверждает: «Можно считать, что влияние алюминиевых солей гидрированной рицинолевой кислоты на предотвращение образования зернистой текстуры и коллоидную стабильность смазок определяется присутствием в молекуле этой соли группы ОН».

Для изучения эффективности действия таких присадок к смазке, содержащей 90% масла нафтенового основания и 10% стеарата лития, добавляли по 0,3% нафтенатов щелочно-земельных металлов. Коллоидную стабильность оценивали по количеству масла, выделившемуся из образца смазки, помещенного в конус из сетки 60 меш и выдержанного в течение 50 час. при 100°. Потеря масла для исходного образца литиевой консистентной смазки равнялась 12%, а после добавки нафтенатов бария, стронция, магния соответственно 0,1; 0,03 и 0,02%.

Имеются сообщения [15] о том, что нафтенат лития достаточно эффективен с точки зрения предотвращения синерезиса как в натриевых, так и в алюминиевых консистентных смазках. Оптимальная концентрация нафтенатов лития в различных смазках неодинакова. Избыток этого мыла может ухудшать коллоидную стабильность консистентных смазок.

Бонди [3] установил, что добавка щелочных или щелочно-земельных солей нафтеновых кислот к консистентным смазкам, загущенным 5—25% смеси литиевых мыл оксикислот и гидрированных жирных кислот рыбьего жира, улучшает коллоидную стабильность смазок.

Девис и Ноад [11] рекомендуют применять консистентные смазки, приготовляемые путем загущения минерального масла смесью оксистеарата лития, стеарата лития и оксистеарата натрия. Относительное содержание литиевых и натриевых мыл в этих смазках колеблется в пределах от 90 : 1 до 19 : 1. При отсутствии в консистентной смазке натриевых мыл ее коллоидная стабильность ухудшается.

По данным Морвея и Бирбоуэра [50], присадка мыл олова и ряда металлов, входящих во вторую группу периодической таблицы элементов (Be, Mg, Zn, Cd, но не Hg), стабилизирует прозрачные натриевые консистентные смазки. Наилучшие результаты дает применение цинковых мыл. Отношение натриевого и цинкового мыл должно лежать в пределах от 14 : 1 до 28 : 1.

Температурные пределы применения

Брунструм и Адамс [4] показали возможность получения кальциево-бариевой смазки, работоспособной в достаточно широком диапазоне температур. Использование кальциево-бариевого смешанного мыла основано на том, что при температурах выше 120° бариевые смазки затвердевают, а кальциевые разжижаются. Предполагается, что кальциевые мыла будут обеспечивать достаточную работоспособность смазки при низких, а бариевые мыла при высоких температурах. Рекомендуемое содержание кальциевых мыл в смешанном мыльном загустителе равняется 20—25%. Кроме того, в состав смазки целесообразно вводить в качестве модификаторов структуры некоторые сложные эфиры (дигликолевый эфир стеариновой кислоты и др.).

Морвей и Циммер [46] установили, что применение смесей бариевых и литиевых мыл позволяет получить консистентные смазки, пригодные для применения в условиях резких колебаний температур, например, для смазки авиационных механизмов, эксплуатирующихся при высоких и низких температурах. Приводим состав рекомендуемой ими смазки: 67—89,5% низкозастывающего масла, 10—25% литиевых и 0,5—8% бариевых мыл предельных жирных кислот.

О'Галлоран [55], смешивая натриево-бариевые смазки (65—90%) и смазки на комплексных натриевых мылах (10—35%), получил смазки, отличающиеся хорошими эксплуатационными свойствами при применении в широком диапазоне температур. Следует отметить, что при диспергировании натриево-бариевых мыл высокомолекулярных жирных кислот в смазочных маслах с высоким индексом вязкости могут быть получены консистентные смазки с хорошими низкотемпературными свойствами, но с относительно низкими температурами каплепадения. С другой сто-

роны, натриевые консистентные смазки, содержащие соли низкомолекулярных кислот, обладают отличными эксплуатационными свойствами при высоких температурах. При низких температурах эти смазки не обеспечивают нормальную работу узлов трения вследствие высокого содержания в них мыла, а также из-за того, что для их приготовления не могут быть использованы масла с высоким индексом вязкости.

Морган [39] предложил изготовлять консистентные смазки, работоспособные в широком диапазоне температур, загущая диалкилфталаты (особенно дибутилфталат) стеаратом лития. Выбор таких компонентов объясняется пологой вязкостно-температурной характеристикой диалкилфталатов и тем, что стеарат лития не затвердевает при температурах до —40°. Для улучшения структурообразования литиевого мыла в эти смазки вводится также небольшое количество стеарата алюминия.

Поведение смазок на смешанных мылах при высоких температурах до некоторой степени зависит от типа кислот, входящих в состав мыла. Кларке и сотрудники [10] предложили загущать минеральные масла смесью натриевых и кальциевых мыл, приготовленных на основе абиетиновой кислоты, шерстяного жира и по крайней мере одного растительного (например, хлопкового) масла.

Водоупорность

Согласно Баткоску [6] добавление от 1 до 3% некоторых мыл 12-оксистеариновой кислоты к натриевым или литиевым консистентным смазкам повышает их водоупорность. Катионы этих мыл (Mg, Ca, Zn, Sr, Cd) относятся ко второй группе периодической системы элементов, их атомный вес лежит в пределах от 24,32 до 112,4. Наиболее эффективные результаты дает применение цинковых мыл 12-оксистеариновой кислоты, хотя в некоторых случаях применяют также магниевые и кальциевые мыла.

Ниже приводится состав одной из таких консистентных смазок: стеарат лития (11%); нефтяной сульфонат натрия (2%); цинковое мыло 12-оксистеариновой кислоты (1%); масло вязкостью 10 *сст* при 98,9° (86%). Присутствие сульфоната натрия несколько снижает, а присадка цинкового мыла значительно улучшает водоупорность смазки.

Баткоск и Уайт установили, что добавка 0,2—6% цинковых, кадмиевых, кальциевых или магниевых мыл смоляных кислот к минеральным маслам, загущенным натриевыми, литиевыми, натриево-литиевыми, алюминиевыми и кальциевыми мылами, улучшает водоупорность консистентных смазок. Повышение водоупорности смазок происходит даже в присутствии таких соединений, как сульфонаты и натриевые мыла.

Антиокислительная стабильность

Добавка цинкового мыла с фенил-α-нафтиламином, как установили Морней и Циммер [47], стабилизирует натриевые, кальциевые, бариевые, алюминиевые и литиевые консистентные смазки, имеющие кислую реакцию, против окисления. Наиболее эффективно действие этих присадок проявляется в литиево-алюминиевых консистентных смазках. Из цинковых мыл наибольший эффект дает применение нафтената или фенилстеарата цинка. Рекомендуемая концентрация фенил-α-нафтиламина равняется 0,1—1% и цинкового мыла 0,4—1,5%.

Ниже приводится одна из возможных рецептур такой смазки (в %).

Кислоты гидрированного рыбьего жира	13
Гидроокись лития (54%-ная)	2,05
Стеарат алюминия	0,5
Нафтенат цинка	0,5
Низкозастывающее масло из нефтей побережья Мексиканского залива	41,875
Маловязкое низкозастывающее масло	41,875
Фенил-α-нафтиламин	0,2

Жирные кислоты растворяют в минеральном масле (в 25% от всего количества, затрачиваемого на изготовление смазки). Для растворения используют котел, оборудованный огневым подогревом. Гидроокись лития, растворенную в кипящей воде, добавляют в котел при температуре около 65°. Подогрев и перемешивание содержимого котла продолжают до температуры примерно 95°. В этот момент к мыльной основе добавляют стеарат алюминия, после чего при подогреве и перемешивании закачивают в котел остаток смазочного масла. По достижении 190° мыльно-масляная суспензия расплавляется и в котел добавляют фенил-α-нафтиламин и нафтенат цинка, растворенные в небольшом количестве масла. Затем подогрев котла прекращают и смазку при перемешивании охлаждают до температуры ниже 40°. Готовую консистентную смазку сливают в контейнеры. При испытании такой консистентной смазки на окисление в бомбе прибора Норма-Гофман давление за 132 часа падает на 0,35 *кГ/см*^{2}.

Морвеем и Бирбоуэром [50] также было установлено, что добавка цинкового мыла позволяет улучшить антиокислительную стабильность натриевой консистентной смазки для антифрикционных подшипников. Отношение натриевого и цинкового мыл должно лежать в пределах от 14 : 1 до 28 : 1. В качестве антиокислительных присадок для прозрачных натриевых консистентных смазок могут быть использованы мыла бериллия, магния, кадмия, олова и особенно цинка.

Противозадирные свойства

Многие консистентные смазки на смешанных мылах, содержащие свинцовые мыла, обладают высокими противозадирными свойствами. В таких смазках какое-либо из мыл служит загустителем, а свинцовое мыло улучшает противозадирные свойства смазочного материала.

Ван Ганди [61] разработал консистентную смазку для тяжелонагруженных узлов трения, которая может применяться, например, в кулисных механизмах. В состав этой смазки входят: растительное масло (40%), каустическая сода (8%), свинцовое мыло (10%), минеральное масло (33%), вода (9%).

Консистентная смазка, пригодная для применения при очень высоких температурах и имеющая хорошие противозадирные свойства [60], может быть приготовлена по следующей рецептуре (в %).

Натриево-свинцовое мыло животного жира . . .	4,2—15
Глицерат натрия	0,5—1,8
Натриевое мыло нефтяных сульфоновых кислот, растворимых в нефтепродуктах	0,7—2,5
Газовая сажа	1,7—6
Свинцовый глет и свободная щелочь	0,2—0,5
Нефтяное масло	74,2—92,7

Смазка, рекомендуемая Циммером [67], очевидно, является полужидкой. Она содержит 5—20% растворимых в масле свинцовых солей и 0,5—3% алюминиевого мыла. Для изготовления смазки используют масла вязкостью при 98,9° от 7,5 до 140 *сст*.

Как указывают Циммер и Морвей [68], водоупорная высокотемпературная противозадирная консистентная смазка была получена при введении в осерненные масла асфальтового основания ($\nu_{98,9°} = 7,5—20,7$ *сст*), 9% литиевых мыл кислот гидрированного рыбьего жира, 9% олеата свинца, 0,5% стеарата алюминия, 0,5% нафтената цинка и до 2% хлорированного воска. Эта смазка используется в опорах шеек валков прокатных станов.

Олд [1] указывает, что большие конические роликовые подшипники в британских прокатных станах смазывают кальциево-свинцовыми консистентными смазками. Такие смазки должны выдерживать большие нагрузки,

легко прокачиваться по длинным мазепроводам, иметь высокую термическую стабильность и достаточную водоупорность.

Ноулс и сотрудники [26] предложили противозадирную консистентную смазку, в состав которой входят следующие компоненты (в %):

магниевые мыла алкенилянтарных кислот (C_{10}—C_{12}) .	10
свинцовые мыла жирных кислот из жира американских сельдей (рыбьего жира)	10
осерненное спермацетовое масло	10
смазочное масло парафинового основания (SAE 20) . .	70

Пенетрация смазки до перемешивания равняется 165, а после перемешивания 236; температура каплепадения достигает 260°. При испытании противозадирных свойств смазки на машине Тимкена она выдерживает нагрузку 9 *кГ*.

По данным Моргана [38], при добавлении некоторых присадок, например, трикрезилфосфита или смеси трикрезилфосфита и трикрезилфосфата, к сложным эфирам бензойной кислоты, загущенным смесью литиевого и алюминиевого мыл, противозадирные свойства этих консистентных смазок на смешанных мылах улучшаются.

Противозадирные свойства другой смазки, как установил Морган [43], улучшаются при частичном восстановлении мыла с образованием мелких металлических частичек. Эта смазка была приготовлена путем загущения масла (87,6%) стеаратами серебра (11,2%) и алюминия (1,4%). При нагреве смазки до 105° она приобретает сине-черный цвет, что указывает на образование частиц серебра. При испытании смазки на 4-шариковой машине трения нагрузка заедания превышает 450 *кГ*.

Коэффициент трения

По данным Ганцерта [20] консистентную смазку, образующую смазочную пленку, стабильную при высоких температурах и давлениях и одновременно обеспечивающую низкий коэффициент трения, можно получить путем загущения смазочного масла смесью стеарата алюминия (0,3—5%) и стеарата (до 0,2%) или окиси (до 0,04%) цинка.

Обратимость структуры

По данным Морвея и Циммера [45], при загущении минеральных смазочных масел смесью нейтральных и кислых бариевых и алюминиевых мыл могут быть получены водонерастворимые, прозрачные, термически стабильные консистентные смазки с обратимой структурой. Типичная рецептура такой смазки (в %) приводится ниже.

Жирные кислоты животного жира	6,72
Жирные кислоты хлопкового масла	6,72
Жирные кислоты соевого масла	6,72
Гидрат окиси бария	12
Стеарат алюминия	5
Смазочное масло ($\nu_{98,9°} = 7{,}5$ *сст*)	62,8

Жирные кислоты, разбавленные одной третью масла, нагревают в котле до 65°, после чего к ним добавляют гидроокись бария. Перемешивание и нагрев реакционной смеси продолжают до температуры 95°. В этот момент в котел закачивают вторую треть масла, а затем стеарат алюминия, диспергированный в остатке масла. После нагрева мыльно-масляной смеси до 150—175° она расплавляется и становится прозрачной. В это время смазку сливают в контейнеры для охлаждения. Готовая консистентная смазка имеет пенетрацию 200 и температуру плавления 130°.

Лейда [27] получил на смешанных мылах безводную консистентную смазку с обратимой структурой. Для получения этой смазки минеральное масло загущают мылами бария и магния с добавкой кальциевых или строн-

цисвых мыл. Концентрация магниевого мыла должна равняться 10—20%, считая на основной загуститель, необходимый для получения консистентной смазки с термически обратимой структурой. Рекомендуемые рецептуры и некоторые свойства консистентных смазок, полученных по методу Лейда, представлены в табл. 86.

Таблица 86

Консистентные смазки с обратимой структурой [27]

Показатели	Смазки	
	1	2
Компоненты, %:		
стеариновая кислота	17,85	16,5
гидрат окиси бария	7,52	6,95
гашеная известь	0,47	0,44
окись магния	0,2	0,18
масло селективной очистки ($\nu_{37,8^\circ} = 75$ *сст*)	73,96	—
нафтеновое масло ($\nu_{37,8^\circ} = 95$ *сст*)	—	75,93
Свойства:		
Пенетрация при 25° до перемешивания	125	158
То же после перемешивания	215	242
Температура плавления, °С	130	120

Прозрачность

Нельсон и сотрудники [54] определяли прозрачность жидких смазочных материалов. Основные закономерности, установленные ими, могут быть перенесены на консистентные смазки, содержащие большие количества мыл. Установлено, что добавка от 2 до 20% нефтяных сульфонатов щелочных металлов к смазкам, содержащим 0,5—6% кальциевого мыла, увеличивает прозрачность смазки. Такие же результаты были получены и в случае кальциево-натриевых смазок.

Поверхностное натяжение

Циммер [67] утверждает, что введение в качестве присадки от 0,05 до 3% алюминиевого мыла к смазке, содержащей 5—20% растворимого в масле свинцового мыла, снижает пенообразование при ее взбалтывании.

При введении алюминиевых мыл (5—6%, считая на натриевое мыло) в смесь натриевого мыла и масла, подогретую примерно до 175°, облегчается процесс обезвоживания. По данным Ягла [65], добавка алюминиевых мыл во всех случаях облегчает удаление влаги из смазок.

4. ПРОИЗВОДСТВО СМАЗОК НА СМЕШАННЫХ МЫЛАХ

Консистентные смазки на смешанных мылах могут быть получены по одному из перечисленных ниже методов или путем использования комбинации этих методов:

а) с получением мыла в момент производства. Гидраты окисей соответствующих металлов могут вводиться в котел для омыления жиров одновременно или последовательно;

б) с получением одного из мыл в момент производства при последующем введении второго готового мыла;

в) при диспергировании в смазочных жидкостях двух или более готовых мыл;

г) при холодном смешении готовых консистентных смазок на различных индивидуальных мылах.

В следующих разделах рассмотрены различные методы производства консистентных смазок на смешанных мылах.

Производство смазок на смешанных мылах с получением мыл в процессе производства

По-видимому, наиболее простой и экономичный метод производства консистентных смазок на смешанных мылах связан с получением мыл в процессе варки. Мыла могут готовиться как из жиров, так и из жирных кислот. Для получения мыл могут применяться открытые котлы или автоклавы.

При омылении различных жиров смесью оснований нет причин опасаться избирательного направления реакции по отношению к тем или иным жирам. Этого нельзя сказать о щелочах: более сильные основания будут взаимодействовать с жирами или жирными кислотами в первую очередь. В случае избытка щелочей несвязанными останутся наиболее слабые основания. При омылении смеси жирных кислот и их глицеридов в первую очередь будут вступать в реакцию жирные кислоты и сильные основания. Все рассматриваемые ниже смешанные мыла практически применялись для изготовления смазок.

Итнер [23] рекомендует консистентную смазку, при изготовлении которой в качестве загустителя используют кальциевые и магниевые мыла. Относительное содержание мыл соответствует соотношению кальция и магния в доломитовых известняках. Эти мыла, очевидно, готовят в отсутствии масла в котле, оборудованном устройством для перемешивания острым паром. Температура в котле может быть повышена до 300° (с применением вакуума или без него) для удаления из мыла глицерина. Для получения этих смазок применяется высококачественный порошкообразный доломит, близкий по составу к гидратам окиси или окисям, но не к углекислым солям кальция и магния.

Лейда [27] описал смазку, содержащую три различных мыла. Рецептура смазки приведена в табл. 86. Технология ее производства заключается в следующем. *В автоклав загружают товарную стеариновую кислоту*, октагидрат гидроокиси бария, гашеную известь, окись магния и необходимое для разбавления смеси количество минерального масла. Содержимое автоклава при перемешивании нагревают примерно до 150—165° и выдерживают при этой температуре до завершения образования мыла. После снижения давления из мыльной основы испаряется часть воды. Для удаления всей воды мыльную основу выдерживают при повышенной температуре в открытом автоклаве, после чего к ней добавляют остаток минерального масла. После введения масла консистентную смазку перемешивают и охлаждают перед сливом примерно до 65°.

Мак Карти [33] рассматривает методы производства консистентных смазок, содержащих натриевые и цинковые мыла. Один из этих методов предусматривает загрузку в автоклав животного жира (10,3 части), стеариновой кислоты (4,8 части), окиси цинка (0,8 части), гидроокиси натрия в виде 40%-ного раствора (1,5 части) и масла (45,6 части). После выдерживания этой смеси под давлением 5—5,5 *кГ/см*^{2} при 160—170° в течение 1 часа мыльную основу смазки сливают в открытый котел. Туда же добавляют остаток масла и 11,1 части битума. Затем смазку охлаждают до 40° и направляют на механическую обработку.

В производстве кальциево-натриевых консистентных смазок омыляемый жир часто одновременно обрабатывают обеими щелочами. Клемгард [25, стр. 161], описывая получение мыла при производстве таких смазок, указывает, что в этом случае в автоклав загружают одновременно жировые продукты, обе щелочи и некоторое количество минерального масла.

Нельсон и сотрудники [54] при производстве консистентных смазок загущаемых в основном кальциевыми мылами, загружали в автоклав одновременно гашеную известь, гидроокись натрия, жир и масло. После завершения омыления мыльную основу обезвоживали в открытом котле, а затем вновь гидратировали.

Калкинс [8], исследовавший производство некоторых мыл в автоклавах применительно к условиям непрерывного производства консистентных смазок, рекомендует использовать для омыления различные смеси щелочей. В одном случае он готовил масляную суспензию, включающую 140 *кг* свиного жира, 20 *кг* гашеной извести и 0,7 *кг* каустической соды. Известно, что в качестве агентов для омыления жиров могут применяться следующие смеси: известь и сода; известь и поташ; сода или известь и гидрат окиси бария.

Брунструм и Адамс [4] при получении консистентной смазки добавляли смесь гашеной извести и гидрата окиси бария к раствору жирных кислот в масле. Смесь для ускорения процесса омыления и обезвоживания подогревали до 150°, после чего ее быстро охлаждали.

В связи с тем, что алюминиевые мыла могут в присутствии влаги подвергаться гидролизу, применение смесей гидроокиси алюминия с более сильными основаниями, как правило, не практикуется. Однако Джорджи [22] утверждает, что при обработке жирных кислот смесью гидроокисей алюминия и лития в среде минерального масла и последующем подогреве мыльно-масляной смеси до 205° могут быть получены алюминиево-литиевые консистентные смазки.

При производстве натриевых консистентных смазок, содержащих небольшие количества кальциевых мыл, гидроокись натрия и гашеную известь часто вводят в варочный котел одновременно.

Производство смазок на смешанных мылах с раздельным получением мыл в процессе производства

В случае частичного омыления жировых материалов одной щелочью с последующей добавкой к смеси свободного жира и мыла второй щелочи весь процесс омыления обычно проводят до введения в котел основной массы минерального масла. Однако Гарлик [21] вводил в почти готовые кальциевые консистентные смазки, содержащие до 80% минерального масла, небольшие количества слабоконцентрированной гидроокиси натрия. Добавка гидроокиси натрия в случае необходимости связать излишек свободных кислот на заключительных этапах варки смазки более эффективна, чем введение гидроокиси кальция.

Технология производства консистентных смазок, содержащих от 10 до 40% смеси натриевых и бариевых мыл [59], заключается в следующем. Стеариновую кислоту (425 частей) и масло вязкостью $\nu_{37,8^\circ} = 45$ *сст* (500 частей) тщательно перемешивают в варочном котле при 60—65°. После получения однородного расплава в котел добавляют гидроокись бария (25 частей). При перемешивании температуру повышают примерно до 180° и в это время в котел вводят гидроокись натрия (62 части) в виде 30%-ного водного раствора. В момент окончания обезвоживания омыление практически заканчивается, смазку охлаждают до 95° и 2—3 часа перемешивают при этой температуре.

Последовательность введения гидратов окиси бария и натрия не должна изменяться. При производстве консистентной смазки для шарикоподшипников Лиэ [30а] затрачивал на нейтрализацию 4,73 *кг* стеариновой кислоты однократного прессования 0,09 *кг* гашеной извести и 0,73 *кг* каустической соды. При этом каустическую соду вводили в варочный котел лишь после окончания приготовления кальциевого мыла.

В противоположность этому Детвайлер [12] при нейтрализации масляного раствора стеариновой кислоты в процессе получения консистентной

смазки использовал гидроокись натрия и лишь затем для омыления несвязанной кислоты добавлял в котел гидроокись кальция.

Смит и сотрудники [58] получили брикетные смазки, загружая в котел животный жир (17 частей) и стеариновую кислоту (4,1 части). При нагреве смеси до 80° туда же вводили 35,9%-ный раствор каустической соды (8,51 части). Перемешивая смесь, температуру постепенно повышали до 95° и добавляли суспензию извести (0,51 части) в воде (1 часть). После этого в котел загружали остальные компоненты смазки, проводили процесс обезвоживания и другие завершающие операции ее изготовления.

Щелочи и соли при производстве смазок на смешанных мылах

Маасс [32] разработал рецептуры и методы приготовления специальных уплотнительных смазок, в состав которых входят мыла нескольких оснований, а также некоторые соли, способствующие уменьшению растворимости мыл. При изготовлении таких смазок используют жирные кислоты, минеральные масла или петролатум.

После расплавления жирных кислот в углеводородном масле в котел вводят гидроокись кальция, а затем гидроокись натрия или калия. Подогрев продолжают до завершения нейтрализации кислот, после чего в котел добавляют растворы нужных солей, например, сульфата алюминия или хлористого магния. Если при этом в результате обменной реакции образуются алюминиевые или магниевые мыла, то это связано, очевидно, с появлением сульфатов или хлоридов натрия и калия. Сведения о вымываемости таких солей из смазок отсутствуют.

Рекомендуется следующая рецептура подобной смазки (в частях):

стеариновая кислота	13
окись кальция	1
гидроокись натрия	1,5
сульфат алюминия	3
хлористый магний	2

В состав смазки могут входить также различные наполнители, например, графит, тальк и т. п.

Мак Ки [34] вначале готовил натриевое мыло, а затем часть его преобразовывал в алюминиевое, загущая смесью этих мыл петролатум или минеральные масла. В состав такой консистентной смазки входят следующие компоненты (в *кг*).

Стеариновая или другая жирная кислота	45
Животный жир или другие глицериды жирных кислот	45
Петролатум или масло ($v_{98,9°} = 32$ *сст*)	90
Каустическая сода (водный раствор крепостью 35° Bé)	19
Раствор сульфата алюминия в 75,7 *л* воды	25

Жирные кислоты, жир и петролатум или масло загружают в котел, оборудованный мешалкой. К расплавленным и тщательно перемешанным компонентам, не останавливая подогрева, приливают раствор каустической соды. Как только начнется омыление жира, в котел медленно добавляют раствор сульфата алюминия. После замешивания сульфата алюминия реакционную массу подогревают до 190—220°. Перемешивание и подогрев продолжают до окончания обезвоживания смазки. Перед сливом смазке дают остыть.

Предполагают, что сульфат натрия, образующийся при взаимодействии натриевого мыла и сульфата алюминия, диспергируется с образованием частиц коллоидальных размеров. Вследствие высокой температуры варки может происходить разложение алюминиевых мыл, образование кетонов и алюминиевых соединений.

Предполагают, что избыток гидроокиси натрия может вступать во взаимодействие с сульфатом алюминия, причем образуется гидроокись алюминия

или алюминат натрия. Неорганические соединения, остающиеся в готовой консистентной смазке, могут быть причислены к наполнителям.

Карней [9] разработал рецептуру уплотнительной консистентной смазки, устойчивой к действию хлористого алюминия. Первая стадия получения такой смазки состоит в добавлении водного раствора сульфата алюминия к пластичной водной суспензии натриевого мыла. Расход сульфата алюминия рассчитывают, исходя из необходимости преобразования всего натриевого мыла в алюминиевое мыло. Сульфат алюминия добавляют при непрерывном подогреве и перемешивании реакционной смеси. Перемешивание и подогрев продолжают и во время введения дополнительного количества натриевого мыла (от 100 до 300%, считая на исходное содержание натриевого мыла). После обезвоживания мыльной основы ее охлаждают, пока она снова не приобретет пластичности, и разбавляют до нужной консистенции жидкими парафиновыми углеводородами с температурой кипения не выше 205°.

Производство смазок на смешанных мылах с использованием готовых мыл и мыл, получаемых в процессе производства

В этом случае основной мыльный загуститель получают путем омыления жира или жирных кислот в среде смазочного масла, после чего к смазке добавляют небольшое количество второго готового мыла. Иногда это бывает связано с невозможностью получения второго мыла в момент производства.

Миллер и Морвей [36], получая кальциевые мыла обычным способом либо на основе животного жира, либо на базе смеси олеиновой и стеариновой кислот, после завершения омыления перед обезвоживанием мыльной основы добавляли к ней небольшое количество второго мыла. В качестве примеров можно указать, что к кальциевой смазке, в состав которой входит 4,5 *кг* животного жира и 22 *кг* масла ($\nu_{37,8^\circ} = 20$ *сст*), добавляли 0,45 *кг* линолеата марганца или стеарата кадмия. В кальциевую смазку, для получения которой было взято 1,4 *кг* стеариновой и 3,6 *кг* олеиновой кислот, а также 39 *кг* масла ($\nu_{37,8^\circ} = 65$—85 *сст*), вводили 0,9 *кг* олеата кадмия или нафтената кобальта.

Известно также, что в одну натриевую консистентную смазку после завершения омыления и диспергирования мыла в части масла при температуре примерно 175° вводят 5—6% алюминиевого мыла (считая на содержание жира в смазке) [65].

Брунструм и сотрудники [5] после получения суспензий нейтральных кальциевых или кальциево-натриевых мыл в минеральном масле добавляли к ним алюминиевое мыло и некоторые органические кислоты. Алюминиевое мыло в консистентную смазку, загущенную 2,5—5% кальциевого мыла, добавляли 1—1,6%.

Морвей и Циммер [45] опубликовали рецептуру бариево-алюминиевой консистентной смазки (в %)

Жирные кислоты животного жира	6,76
Жирные кислоты хлопкового масла	6,72
Жирные кислоты соевого масла	6,72
Гидрат окиси бария	12
Стеарат алюминия	5
Смазочное масло ($\nu_{98,9^\circ} = 7{,}5$ *сст*)	62,8

Технология производства смазки заключается в следующем. К жирным кислотам, разбавленным одной третью от требующегося для изготовления смазки количества масла, при 65° добавляют гидрат окиси бария. Полученную смесь при перемешивании нагревают до 95°. В этот момент ее смешивают с суспензией стеарата алюминия в остатке минерального масла и продолжают нагрев до температуры 150—175°. Прозрачный мыльно-масляный расплав сливают для охлаждения в тару.

Морвей и Циммер [47] предложили для улучшения качества литиевых консистентных смазок вводить в их состав алюминиевые и цинковые мыла. Одна из рецептур таких смазок (в %) приведена ниже.

Жирные кислоты гидрированного рыбьего жира . .	13
Гидрат окиси лития (крепость 54%)	2,05
Стеарат алюминия	0,5
Нафтенат цинка	0,5
Низкозастывающее смазочное масло из нефтей побережья Мексиканского залива	41,875
Маловязкое низкозастывающее смазочное масло . .	41,875
Фенил-α-нафтиламин	0,2

В процессе производства этих консистентных смазок жирные кислоты и примерно четверть от всего расходуемого количества масла загружают в котел с огневым подогревом; смесь при перемешивании подогревают до полного растворения кислот в масле (примерно 65°). Затем в котел добавляют гидрат окиси лития, растворенный в кипящей воде. Подогрев содержимого котла при перемешивании продолжают до 95°. При этой температуре в котел вводят стеарат алюминия и, продолжая подогрев, при перемешивании небольшими порциями добавляют почти весь остаток смазочного масла. После разжижения смеси примерно при 190° к смазке добавляют фенил-α-нафтиламин и нафтенат цинка, растворенные в небольшом количестве масла. Охлаждение консистентной смазки ведут при перемешивании до температуры 40°, после чего смазку направляют на упаковку.

Производство смазок на готовых смешанных мылах

При применении для производства консистентных смазок нескольких готовых мыл все они обычно диспергируются в смазочном масле одновременно. Такой метод в случае возможности получения готовых мыл, по-видимому, удобен для производства самых различных смазок. Одно из преимуществ использования сухих готовых мыл заключается в отсутствии опасности гидролиза мыл слабых оснований (например, алюминиевых).

Для получения полужидкой смазки Миллер и Морвей [36] предлагают нагревать 10% олеата свинца и 1% олеата кадмия или кобальта с 89% смазочного масла.

Фройлер [19] утверждает, что для загущения масел может быть использована смесь порошкообразных магниевого и алюминиевого мыл. В частности, указывается, что для получения консистентной смазки смазочное масло может быть загущено 13% стеарата алюминия и 2% стеарата магния. Смесь мыл и масла подогревают до 150°, выдерживают при этой температуре в течение 30 мин. и сливают на противни для охлаждения.

Для загущения сложных эфиров должны применяться нейтральные готовые мыла. Это связано с тем, что сложные эфиры в присутствии свободных щелочей могут гидролизоваться. Морган [38], по-видимому, учитывал это, рекомендуя применять для загущения изоамилового и сложных эфиров бензойной кислоты литиевые, алюминиевые и натриевые мыла.

В другом случае Морган [42] для получения смазки вводил в нагретое до 150° масло готовую смесь, состоящую из стеарата лития (5 частей), стеарата алюминия (1 часть) и каучукового латекса (1 часть). Полученную суспензию он нагревал до 230° и быстро охлаждал в тонком слое до комнатной температуры.

Известен [44] простой метод приготовления высокотемпературной консистентной смазки, в состав которой входят стеараты лития (11%) и алюминия (2,2%), трибутилфосфит (0,5%) и петролатум (76,3%). Этот метод предусматривает загрузку в котел всех компонентов смазки, их расплавление и тщательное перемешивание.

Мейер [35] рекомендует сходный способ получения консистентных смазок на готовых мылах. Смесь нефтяного масла, стеарата лития и нейтральных нафтенатов некоторых металлов подогревают при перемешивании до 200—250°. Образующуюся прозрачную однородную массу охлаждают и направляют на упаковку. Аналогичным образом смесь масла парафинового основания, стеарата алюминия и нейтрального нафтената магния или стронция нагревают до образования однородного расплава (50—150°). После охлаждения расплава готовую смазку расфасовывают в тару.

Смазка, предложенная Девисом и Ноадом [11], может быть приготовлена либо на готовых мылах, либо на мылах, получаемых в процессе производства. В состав смазки входят оксистеарат лития, стеарат лития и оксистеарат натрия. Натриевые и литиевые мыла должны содержаться в смеси в соотношении 6 : 94. Концентрация мыл оксикислот в загустителе составляет 3,6%. Готовые мыла (8%) смешивают с маслом. Для полного диспергирования мыл в масле полученную суспензию нагревают примерно до 220°. После охлаждения расплава при перемешивании примерно до 135° для окончательного охлаждения его сливают тонким слоем на тарелки. Смазку охлаждают в течение ночи и перетирают.

Морвей и Циммер [45] утверждают, что бариево-алюминиевые смазки могут быть получены путем смешения готовых мыл с маслом, нагрева этой смеси до образования прозрачного расплава и его охлаждения в таре.

Бакс и сотрудники [2] описывают другой способ приготовления консистентных смазок на готовых смешанных мылах. Суспензию алюминиевого мыла и смазочного масла подогревают до 120—150°. Суспензию литиевого мыла и масла подогревают до 65—95°. Приготовленные таким образом две мыльно-масляные суспензии смешивают и прогоняют через длинный змеевик, где в течение примерно 3 мин. нагревают до 220—225°. После этого смазку быстро охлаждают на холодильном барабане до температуры ниже 40°.

5. ХОЛОДНАЯ ВАРКА СМАЗОК НА СМЕШАННЫХ МЫЛАХ

В некоторых случаях процесс производства консистентных смазок на смешанных мылах состоит в смешении на холоду двух готовых консистентных смазок, загущенных мылами различных металлов.

Так, Циммер и Морвей [66] смешивали готовые алюминиевую и кальциевую консистентные смазки. Следует указать, что при смешении на холоду модификация структуры смазок под воздействием второго мыла не имеет места. Однако при подогреве полученной смеси смазок может происходить перестройка структурного каркаса.

Для приготовления смазок на смешанных мылах, одним из которых является литиевое мыло жирных оксикислот, Фрезер [18] рекомендует смешивать на холоду смазки, приготовленные раздельно на индивидуальных мыльных загустителях. Некоторые характеристики подобных смесей приведены в табл. 87.

Все смазки, перечисленные в таблице, в качестве основного загустителя содержат литиевое мыло. Могут быть, однако, получены консистентные смазки этого типа, содержащие в качестве основного загустителя и другие мыла.

Мак Карти [33] также предлагает смешивать готовые смазки, приготовленные на мылах различных металлов. Приводим описание технологии получения консистентных смазок на смешанных мылах по этому методу. В два автоклава загружают животный жир (10,3 части), гидрат окиси натрия (1,5 части) и минеральное масло и соответственно стеариновую кислоту (4,8 части), окись цинка (0,8 части) и минеральное масло. После завершения омыления содержимое автоклавов сливают в открытые котлы, куда подается дополнительное количество масла. Мыльную натриевую основу выдерживают при 125—140° в течение 5 час., а мыльную цин-

Таблица 87

Некоторые характеристики консистентных смазок на смешанных мылах [18]

Состав смазки	Содержание мыл, %	Температура каплепадения, °С	Пенетрация после перемешивания	Микропенетрация после разрушения в роликовом приборе Шелл
80% смазки, загущенной литиевыми мылами гидрированного касторового масла 20% натриевой смазки	14,1	175	253	99
90% смазки, загущенной литиевыми мылами гидрированного касторового масла 10% кальциевой смазки	15,0	155	283	91
80% смазки, загущенной литиевыми мылами гидрированного касторового масла 20% кальциевой смазки	14,8	130	278	100
60% смазки, загущенной литиевыми мылами гидрированного касторового масла 40% кальциевой смазки	14,5	115	308	103
90% смазки, загущенной литиевыми мылами гидрированного касторового масла 10% алюминиевой смазки	14,2	195	300	99
80% смазки, загущенной литиевыми мылами гидрированного касторового масла 20% алюминиевой смазки	13,3	125	298	107
60% смазки, загущенной литиевыми мылами гидрированного касторового масла 40% алюминиевой смазки	11,5	120	345	148

кову основу при 115° в течение 1 часа. После этого натриевую и цинковую смазки смешивают и к ним добавляют необходимое по рецептуре количество битума. Перемешивание при 120° продолжают до образования однородной смазки.

В некоторых случаях одна из смешиваемых консистентных смазок может содержать мыла двух различных оснований. Более того, Морган [40] смешивал холодным способом две смазки, каждая из которых содержала смешанные мыла. Первая из этих смазок была приготовлена путем загущения сложных эфиров, а вторая — минерального масла. Загустителем в обоих случаях являлась смесь алюминиевого и литиевого мыл.

Морвей и Колфенбах [52] использовали для смешения консистентную смазку, содержащую бариевые (0,9%) и натриевые (15,6%) мыла. В состав второй консистентной смазки входили натриевые мыла фуранкарбоновой кислоты (10%) и натриевые мыла жирных кислот гидрированного рыбьего жира (15%). Обе смазки охлаждали на противнях и перетирали для придания им гладкой текстуры. Для получения консистентной смазки с нужными свойствами на холоду смешивали 75% первой и 25% второй смазок.

Фрезер [16] установил, что при производстве консистентных смазок, содержащих натриевые и свинцовые мыла 12-оксистеариновой кислоты, наиболее удобно смешивать на холоду готовые консистентные смазки, полученные на индивидуальных натриевых и свинцовых мылах. Такая

технология обеспечивает получение более гладких и плотных смазок по сравнению с одновременным диспергированием в масле обоих мыл.

При производстве консистентных смазок, получаемых загущением масла ($\nu_{98,8^\circ} = 43—49$ *сст*) алюминиевыми (91—93%), считая на загуститель) и натриевыми мылами (9—7%), Вебстер [62] смешивал холодным способом готовые консистентные смазки на индивидуальных алюминиевых и натриевых мылах.

6. СИНТЕТИЧЕСКИЕ МАСЛА, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СМАЗОК НА СМЕШАННЫХ МЫЛАХ

Консистентные смазки, получаемые при загущении синтетических смазочных жидкостей смешанными мылами, изучены недостаточно. Тем не менее можно утверждать, что использование таких смазок во многих случаях вполне целесообразно.

По данным Моргана [38], высококачественные консистентные смазки могут быть получены при загущении сложных эфиров бензойной кислоты либо смесью литиевых (6%) и алюминиевых (1%) мыл, либо смесью стеаратов натрия (6%) и алюминия (1%). В качестве загущаемой среды целесообразно использовать метиловый, этиловый, пропиловый, бутиловый, изоамиловый или бензиловый эфиры бензойной кислоты.

В другом случае Морган [39] указывает,что для получения консистентных смазок могут быть использованы диалкилфталаты (лучше всего дибутилфталат), загущаемые стеаратами лития (6%) и алюминия (11%). Стеарат лития в таких смазках может быть заменен стеаратом натрия, однако это приводит к значительному увеличению вязкости консистентной смазки при низких температурах. Наряду со стеаратами лития, натрия и алюминия могут быть использованы также мыла олеиновой и пальмитиновой кислот, однако это приводит к ухудшению качества консистентных смазок.

Морган [40а] описывает также консистентную смазку, содержащую 93% бутилацетилрицинолеата, 6% стеарата лития и 1% стеарата алюминия. Консистентная смазка с улучшенными низкотемпературными свойствами может быть получена при смешении консистентной смазки, приготовленной на минеральном масле (70—90%), со смазкой, изготовленной на сложных эфирах (10—30%). В состав первой смазки входит 4—12% литиевого и 0,5—3% алюминиевого мыл, а в состав второй — 6% литиевого и 1% алюминиевого мыл. Для приготовления последней консистентной смазки могут быть использованы алкилацетилрицинолеаты, алкилированные эфиры молочной и бензойной кислот, а также диалкилированные эфиры щавелевой кислоты.

Морвей и Циммер [49] для получения не растворимых в воде консистентных смазок с плотностью, превышающей плотность морской воды, применяли различные синтетические жидкости. Одна из таких смазок была получена загущением галоидированных ароматических углеводородов литиевыми, кальциевыми, бариевыми и стронциевыми мылами (5—30%). Кроме того, в состав смазки вводили стеарат алюминия (0,1—1%) и нафтенат цинка (0,1 — 1%). Галоидированные ароматические углеводороды представляли собой твердые тела или маслянистые жидкости плотностью выше 1,04. Такие соединения не должны быть подвержены гидролизу. Поэтому галоидная группа не должна входить в алифатический или алкильный радикал углеводородов. Для производства одной из консистентных смазок этого типа применяли смесь хлорированных дифенилов, содержащих 48% хлора и трихлорбензола.

7. НАПОЛНИТЕЛИ В СМАЗКАХ НА СМЕШАННЫХ МЫЛАХ

Несмотря на то, что сведения о наполнителях для консистентных смазок на смешанных мылах ограничены, нет оснований сомневаться в возможности применения инертных наполнителей в этих смазках.

Одна из таких смазок была получена Морганом и сотрудниками [37а]. В ее состав входит петролатум, стеараты лития и алюминия и небольшое количество олеата свинца. Поскольку смазка предназначается для применения на подводных лодках, необходимо, чтобы ее удельный вес был больше удельного веса морской воды. Для этого в смазку после ее охлаждения до 65° вводят 20% свинцовой пыли.

8. ВЫВОДЫ

Из примеров, рассмотренных в этой главе, видно, что применение для загущения консистентных смазок смешанных мыл позволяет улучшить некоторые свойства смазок. Следует, однако, иметь в виду, что применение многих комбинаций мыл может не улучшить, а даже ухудшить свойства смазок. Подбор состава загустителей в консистентных смазках на смешанных мылах осуществляется, как правило, эмпирическим путем. Многие консистентные смазки нецелесообразно смешивать друг с другом. Это обстоятельство может быть подтверждено многими фактами. По данным О'Галлорана [55], при смешении натриевой смазки (полученной на смеси мыл высоко- и низкомолекулярных кислот) с кальциевой или литиевой консистентными смазками образуется жидкий смазочный материал. *Аналогично этому при смешении натриево-бариевой консистентной смазки,* полученной на базе жирных кислот, с натриевой смазкой, полученной на сурепном масле, также происходит разжижение смазок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Auld, Col. S. J. M., Inst. Spokesman, 10, No. 10, 8, 1947.
2. Bax A. R., Kielhorn H. F. and Forney W. E. U. S. Pat. 2406655, aug. 27, 1946.
3. Bondi Arnold A. U. S. Pat. 2475589, july 12, 1949.
4. Brunstrum Lawrence C. and Adams Elmer Wade. U. S. Pat. 2070781, feb. 16, 1937.
5. Brunstrum Lawrence C., Flint Geo W., Mac Laren Frederick H. and Adams Elmer W. U. S. Pat. 2211921, aug. 20, 1940.
6. Butcosk Richard A. U. S. Pat. 2445936, july 27, 1948.
7. Butcosk Richard A. and White Ernest T. U. S. Pat. 2491441, dec. 13, 1949.
8. Calkins A. E. U. S. Pat. 2332202, oct. 19, 1943.
9. Carney S. C. U. S. Pat. 2374650, may 1, 1945.
10. Clarke Phillip S. and Bradley Wm. E. U. S. Pat. 2222591, nov. 26, 1940.
11. Davies Raymond G. and Noad Reginald W. U. S. Pat. 2566793, sept. 1951.
12. Detwiler James G. U. S. Pat. 2443026, june 8, 1948.
13. Evans E. A. Inst. Spokesman, 15, No. 1, 21, 1951.
14. Finlay James Will. U. S. Pat. 1699961, jan. 22, 1929.
15. Foote Mineral Co., Private Communication.
16. Fraser Harold M. U. S. Pat. 2308599, jan. 19, 1943.
17. Fraser Harold M. U. S. Pat. 2380960, aug. 7, 1945.
18. Fraser Harold M. U. S. Pat. 2397956, apr. 9, 1946.
19. Freuler Herbert C. U. S. Pat. 2266544, dec. 16, 1941.
20. Ganzert. U. S. Pat. 2131138, sept. 27, 1938.
21. Garlick H. S. J. Inst. Petroleum Technol., 20, 862, 1934.
22. Georgi Carl W. U. S. Pat. 2477296, july 26, 1949.
23. Ittner M. H. U. S. Pat. 2319405, may 18, 1943.
24. Kaufman Gus. and Puryear Oney P. Canadian Pat. 363369, jan. 12, 1937.
25. Klemgard E. N. Lubricating Greases: Their Manufacture and Use. New York, Reinhold Publishing Corp., 1957.
26. Knowles Edwin C., Eckert George W. and Puryear Oney P. U. S. Pat. 2528373, oct. 31, 1950.
27. Leyda Frank A. U. S. Pat. 2389523, nov. 20, 1945.
28. Licata Francis J. Paper, NLGI Annual Meeting. Chicago, 1935.
29. Licata Francis J., U. S. Pat. 2431760, dec. 2, 1947.
30. Licata Francis J. U. S. Pat. 2448720—21, sept. 7, 1948.
30а. Liebe Hubert J. U. S. Pat. 2394790, feb. 12, 1946.

31. Lincoln B. H., Byrkit G. D. and Nelson E. W. Oil and Soap, 17, 73—81, 1940.
32. Maass W. Petroleum Z., 28, No. 38, 1—16, 1932.
33. McCarthy Paul R. U. S. Pat. 2457582, dec. 28, 1948.
34. McKee James. U. S. Pat. 2116209, may 3, 1938.
35. Meyer Hughan C., Jr., U. S. Pat. 2409950, oct. 22, 1946.
36. Miller Floyd L. and Morway Arnold J. U. S. Pat. 20066216, dec. 29, 1936.
37. Moore Robert J. and Saarni Walfrid, U. S. Pat. 2614076, oct. 14, 1952.
37a. Morgan John D. and Lowe Russell E. U. S. Pat. 2383148, aug. 21, 1945.
38. Morgan John D. U. S. Pat. 2351280, june 13, 1944.
39. Ibid., 2362767, nov. 14, 1944.
40. Ibid., 2383147, aug. 21, 1945.
40a. Ibid., 2379850, july 3, 1945.
41. Ibid., 2383148, aug. 21, 1945.
42. Ibid., 2390450, dec. 4, 1945.
43. Ibid., 2391842, dec. 25, 1945.
44. Ibid., 2393797, jan. 29, 1946.
45. Morway Arnold J. and Zimmer John C. U. S. Pat. 2332247, oct. 19, 1943.
46. Ibid., 2355009, aug. 1, 1944.
47. Ibid., 2363013, nov. 21, 1944.
48. Ibid., 2379245, june 26, 1945.
49. Ibid., 2420902, may 20, 1947.
50. Morway Arnold J. and Beerbower Alan. U. S. Pat. 2411587, nov. 26, 1946.
51. Morway Arnold J., Beerbower Alan and Zimmer John C. U. S. Pat. 2497133.
52. Morway Arnold J. and Kolfenbach John J. U. S. Pat. 2516137, july 25, 1950.
53. Murrey George W. and Thayer Chester D. U. S. Pat. 2449312, sept. 14, 1948.
54. Nelson Roy F., Moore Windsor and Faust Norman W. U. S. Pat. 2358939, sept. 26, 1944.
55. O'Halloran Rosemary. U. S. Pat. 2588279, march 4, 1952.
56. O'Halloran Rosemary and Kolfenback John J. U. S. Pat. 2588280, march 4, 1952.
57. O'Halloran Rosemary. U. S. Pat. 2641577, june 9, 1953.
58. Smith Herschel G., Hill Mark L. and Peck Malcolm P. U. S. Pat. 2442828, june 8, 1948.
59. Standard Oil Development Co., British Pat. 507980, june 23, 1939.
60. Swenson Reuben A., U. S. Pat. 2349058, may 16, 1944.
61. Van Gundy Morris C. U. S. Pat. 1477611, dec. 18, 1923.
62. Webster Frederick H., Jr., U. S. Pat. 2127497, aug. 23, 1938.
63. Whitney William B. U. S. Pat. 2623017, dec. 23, 1952.
64. Willock Henry H., Caplan Samuel J. and Babb Joseph E. U. S. Pat. 1625969, apr. 26, 1927.
65. Yagle Leonard W. U. S. Pat. 2186514, jan. 9, 1940.
66. Zimmer John C. and Morway Arnold J., U. S. Pat. 2209500, july 30, 1940.
67. Zimmer John C. U. S. Pat. 2338613, jan. 4, 1944.
68. Zimmer John C. and Morway Arnold J. U. S. Pat. 23991113, dec. 18, 1945.

ГЛАВА 16

КОНСИСТЕНТНЫЕ СМАЗКИ НА КОМПЛЕКСНЫХ МЫЛАХ

1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Утверждение Амотта и Мак Леннана [1] о том, что более половины товарных консистентных смазок содержат комплексные мыла, очевидно, ни в коей мере не преувеличено.

Под термином химический комплекс обычно понимают «комплексную соль или соединение адсорбционного характера», однако в случае мыльных консистентных смазок целесообразно использовать определение, данное Амоттом и Мак Леннаном [1]: «К комплексным мылам относятся гидратированные и основные мыла, а также мыла, химически связанные с различными полярными соединениями».

В связи с тем, что многие мыла подобного типа долгое время не относили к комплексным соединениям, некоторые смазки на комплексных мылах рассматриваются частично в главах, посвященных отдельным типам мыльных смазок. Общая характеристика консистентных смазок на комплексных мылах дана в этой главе. Вследствие такого характера изложения материала неизбежны, очевидно, некоторые повторения.

2. ИСТОРИЯ

Диггс и Кемпбел [10], а также Отт и сотрудники [66, 67] указывали, что они использовали для загущения смазочных масел мыла особого типа, однако они не могли правильно охарактеризовать применявшиеся ими соединения. Отт и сотрудники [66, 67] считали, что при производстве смазок по их методу образуются основные мыла. В то же время исследователи, работавшие в области применения этих продуктов, указывают, что это утверждение не соответствует действительности. Мак Леннан [31] отмечает широкое применение комплексных мыл при производстве консистентных смазок.

Лоуренс [28] наблюдал, что жирные кислоты, вводимые в дисперсные системы стеарат кальция — парафины, сильно влияют на кристаллизацию мыл и предполагал, что в этом случае образуются комплексы, имеющие строение $Ca(St)_2 : HAc$, где Ac — жирная кислота, St — стеариновая кислота.

Свенсон [85] указывает, что патент Кармикаэла и Хейна [7], касающийся изменения свойств мыл под действием солей низкомолекулярных кислот, является важной вехой на пути исследования комплексных мыл. В дальнейшем будет обрисована роль и других ученых, работавших в области мыльных комплексных соединений, входящих в состав консистентных смазок.

3. СТРУКТУРА

По наблюдениям Амотта и Мак Леннана [1], отдельные типы консистентных смазок на комплексных мылах существенно различаются между собой. В первом приближении такие системы, по-видимому, можно разделить на два класса.

К первому классу относят смазки, загущаемые комплексными мылами, представляющими химические соединения. Упомянутые выше авторы [1] утверждают, что к этому классу относятся и гидратированные мыла, подобные тем, которые входят в состав обычных кальциевых консистентных смазок. Это указание подтверждается данными рентгеноструктурного анализа, измерениями упругости паров, а также результатами определений растворимости мыл, полученными во многих лабораториях. Кроме того, установлено, что в некоторых случаях имеют место эквимолекулярные соотношения мыл и низкомолекулярных солей или полярных соединений, что свидетельствует о существовании химического соединения.

Свенсон [85], очевидно, считает, что присадки в мыльно-масляных системах играют роль комплексобразующих агентов. При этом относительное содержание мыл и присадок в комплексных мылах, относящихся ко второму классу, не соответствует простым молекулярным соотношениям. Это обстоятельство наряду с фактом получения отчетливых, хорошо воспроизводимых рентгенограмм дало возможность Амотту и Мак Леннану [1] предположить, что эти «ассоциации представляют собой адсорбционные комплексы или растворы полярных соединений, описанные Гаркинсом и сотрудниками [19] и Кливенсом [24]».

Если приведенные выше гипотезы соответствуют действительности, то характер структурообразования комплексных мыл не всегда одинаков. В одних случаях комплексные мыла могут образовывать структурные элементы, удерживающие смазочное масло и придающие смазке пластичные свойства. В других случаях комплексобразующие агенты могут лишь воздействовать на структурообразование мыльного загустителя, не принимая участия в образовании структурного каркаса.

4. СМАЗКИ НА ГИДРАТИРОВАННЫХ МЫЛАХ

Образование мыл при производстве консистентных смазок, как правило, происходит в присутствии воды. Поэтому возможность гидратации мыла в большинстве случаев не исключается. Степень гидратации мыла может существенно изменяться в зависимости от типа смазки и условий ее получения. Уместно будет указать, что так называемые безводные смазки практически всегда содержат следы влаги.

Галлей и сотрудники [16] исследовали смачивание мыл в системах кальциевое мыло — масло. Было установлено, что стеарат кальция не смачивается водой даже при температуре ее кипения. В то же время свойства поверхности мыла, остающейся после смачивания водой неизмененной на глаз, существенно меняются. До обработки водой стеарат кальция плохо смачивается минеральным маслом, после такой обработки набухание мыла в масле заметно облегчается.

Скорость поглощения воды кальциевым мылом определяли следующим образом [16]. Кальциевое мыло смешанных жирных кислот, высушенное при 50° в вакууме над пятиокисью фосфора, помещали в эксикатор, где поддерживалась относительная влажность 66%. Поглощение воды мылом через 1, 2 и 21 день равнялось соответственно 3,6; 4,05 и 4,24%. Равновесное насыщение водой в этих же условиях стеарата кальция соответствует примерно 2,9% влаги.

При описании технологии производства различных комплексных консистентных смазок Мак Леннан [31, 32] и Уорс и сотрудники [88, 89] указывают на особую стадию гидратации и обезвоживания мыла. Практически в случае введения в консистентную смазку воды полное ее обезвоживание не может быть обеспечено.

Замечено, что уже небольшое количество воды сильно влияет на свойства консистентных смазок. При введении в натриевые и литиевые смазки на стадии перемешивания перед сливом из варочного котла при темпера-

туре 205° примерно 0,9 *кг* воды существенно улучшается структура консистентных смазок, несмотря на испарение из них почти всей добавленной воды. Аналогичные результаты были получены при производстве бариевых смазок. В то же время попытки приготовить все эти смазки без введения воды не дали положительных результатов.

Влияние воды на качество отдельных типов консистентных смазок рассмотрено более подробно несколько позже. Здесь же необходимо вкратце остановиться на причинах, обусловливающих влияние воды на свойства мыльно-масляных систем.

Лоуренс [29] установил, что введение воды в дисперсные системы стеарат кальция — масло при температурах, превышающих температуру структурообразования, приводит к гидролизу мыла. Образующиеся при этом свободные жирные кислоты действуют как модификаторы структуры. При наличии в смазке избытка свободной щелочи стабилизация структуры отсутствует. По Эллиоту [12], для полного гидролиза олеата бария необходимо примерно 5% воды.

В противоположность Лоуренсу и Эллиоту Бердсел и сотрудники [4], а также Волд и Волд [86] согласны с гипотезой Амотта и Мак Леннана (см. гл. 16, разд. 3) о том, что комплексы мыло — вода в консистентных смазках представляют собой химические соединения.

Смит [76] считает, что действие присадок, в том числе воды, независимо от характера их связи (химической или физической) с мылом заключается в увеличении растворимости мыла в масле и в улучшении условий его кристаллизации.

Смазки на гидратированных кальциевых мылах

Воду, играющую важную роль при образовании структуры большинства кальциевых консистентных смазок, издавна называли связанной водой. Этим, вероятно, хотели подчеркнуть, что вода не является инертным наполнителем, а принимает активное участие в образовании мыльной структуры смазки.

В предыдущих разделах указаны некоторые причины, определяющие сильное влияние гидратации кальциевых мыл на образование структуры смазок. В гл. 9 рассмотрены методы гидратации и влияние содержания воды на свойства кальциевых консистентных смазок.

Нельзя упускать из виду то, что в одной и той же смазке могут присутствовать, помимо воды, другие модификаторы структуры. Поэтому наряду с гидратированными кальциевыми мылами в смазке могут присутствовать и другие комплексные мыла. Стабильность консистентных смазок при высоких температурах в этом случае может определяться присутствием этих мыльных комплексов.

Согласно Амотту и Мак Леннану [1] комплексные мыла обычно достаточно стабильны и не диссоциируют с образованием мыл и солей или других полярных соединений. Гидратированные мыла являются исключением из этого правила. Нестабильность гидратированных мыл заставляет применять при производстве высокотемпературных консистентных смазок комплексные мыла других типов.

Смазки на гидратированных алюминиевых мылах

Поскольку обычно в алюминиевых консистентных смазках используют неводные модификаторы структуры, возможности получения гидратированных алюминиевых мыл уделялось небольшое внимание. Дин [9], а также Грей и сотрудники [18] считают, что в системах алюминиевое мыло — масло гидроксильные группы воды способны координироваться с атомами алюминия, причем образующиеся координационные связи, очевидно, достаточно сильны для расщепления отдельных полимерных цепей алюминиевых мыл.

Несмотря на указанное действие воды, существуют отдельные алюминиевые консистентные смазки, содержащие от 0,05 до 0,1% воды. Так, при непрерывном производстве алюминиевых консистентных смазок для их изготовления используют герметизированные установки, причем обычно не предусматривается специальная стадия или операция обезвоживания смазки. Это свидетельствует о присутствии воды в алюминиевых консистентных смазках, полученных на установках непрерывного действия.

Олд и сотрудники [3] утверждают, что алюминиевые консистентные смазки, приготовляемые при температурах выше 150°, содержат до 0,1% воды. Установлено, что в случае слива из котла при 150° некоторых алюминиевых смазок могут быть получены пластичные смазочные материалы. Если же эти смазки выдержать перед сливом при той же температуре в течение нескольких часов для полного удаления воды, они превращаются в хрупкие системы, не обладающие пластичностью.

Более подробно рассматривать вопрос о гидратированных алюминиевых мылах, по-видимому, излишне, поскольку в алюминиевых консистентных смазках преобладают другие модификаторы структуры, например, жирные кислоты.

Смазки на гидратированных бариевых мылах

Фрезер [13] утверждает, что для получения достаточно стабильных консистентных смазок нормальное бариевое мыло 12-оксистеариновой кислоты необходимо гидратировать.

Комплексные бариевые мыла, по-видимому, также способны образовывать гидраты, поскольку Отт и сотрудники [66] указывают на целесообразность присутствия воды в основных бариевых консистентных смазках. Мак Леннан [37] при описании производства товарных бариевых смазок утверждает, что к мыльно-масляной смеси необходимо добавлять небольшие количества воды. После этого смазку вновь частично обезвоживают. В последнем случае, очевидно, возможно образование гидратированных комплексных мыл.

Смазки на гидратированных литиевых мылах

Данные о присутствии воды в литиевых консистентных смазках немногочисленны; однако имеются сведения, что в некоторых случаях и эти смазки содержат гидратированные мыла. При описании производства консистентных смазок на литиевых мылах 12-оксистеариновой кислоты Фрезер [13] отмечает, что содержание воды в них не должно превышать 0,025—0,5%. Далее он указывает, что при подогреве консистентной смазки до температур ниже 205° в ней остается некоторое количество воды.

При варке литиевых смазок в котлах с паровым обогревом температура редко превышает 165°. Возможность удаления влаги из мыльно-масляной системы при такой температуре сомнительна. Если считать, что пример, касающийся улучшения качества литиевых смазок при введении в них воды (см. гл. 16, стр. 444), имеет общее значение, то следует создавать при варке литиевых смазок условия, способствующие образованию гидратированных литиевых мыл.

Смазки на гидратированных натриевых мылах

По всей вероятности, большинство натриевых консистентных смазок, не нагреваемых в процессе производства по крайней мере до 205°, содержит воду, а следовательно, и гидратированные мыла. Лоуренс [28] придает очень важное значение присутствию небольших количеств гидратационной воды, способствующей образованию структуры натриевых смазок.

Производственный опыт свидетельствует о том, что для образования стабильной волокнистой натриевой смазки необходимы некоторые модификаторы и прежде всего вода. Чтобы получить смазку с нужной структурой, требуется по крайней мере 0,2—0,4% воды.

Аналогично воде действуют различные гидроксилсодержащие соединения и особенно глицерин. Свенсон [85] утверждает, что для получения высококачественных кальциевых и натриевых консистентных смазок требуется тщательный контроль за содержанием в них глицерина. В сообщении Галлея и сотрудников [16], посвященном системам натриевое мыло — масло, указывается, что вода действует примерно так же, как и глицерин, способствуя при медленном охлаждении образованию больших кристаллитов мыла. Эти же авторы утверждают, что другие гидроксилсодержащие соединения (например, этиленгликоль, триметиленгликоль и эритритол) стимулируют образование длинных волокон при рекристаллизации натриевых мыл из минерального масла.

Мусселман [62а], исследуя процесс производства натриевых консистентных смазок, установил, что в случае применения глицеридов жирных кислот могут быть получены смазки с более длинными волокнами, отличающиеся повышенной механической стабильностью. Следует отметить, что полное удаление воды из смесей глицерин — вода возможно лишь при длительном нагревании таких смесей в высоком вакууме. В частности, поэтому натриевые смазки, приготовленные на глицеридах жирных кислот, практически всегда содержат глицерин, воду и соответственно гидратированные натриевые мыла.

Смазки на гидратированных стронциевых мылах

Как Бонер [5], применявший для загущения масел стеарат стронция, так и Фрезер [13], использовавший для этой цели стронциевое мыло 12-оксистеариновой кислоты, установили, что при получении консистентной смазки на нормальных стронциевых мылах обязательно требуется присутствие воды.

Фрезер [13] указывает, что для улучшения качества некоторых консистентных смазок, полученных на комплексных стронциевых мылах, можно вводить в них до 0,5% воды. Мак Леннан также установил целесообразность получения стронциевых смазок на комплексных мылах, содержащих небольшие количества воды. Все приведенные здесь факты свидетельствуют о целесообразности применения для загущения масел гидратированных стронциевых мыл.

5. СМАЗКИ НА КИСЛЫХ МЫЛАХ

Родесу с сотрудниками [68] не удалось получить консистентные смазки, загущая минеральные масла нейтральным олеатом кальция. В то же время при добавлении свободной олеиновой кислоты ими была получена вполне стабильная смазка. Лоуренс [28] предполагает, что в таких случаях образуются комплексные мыла, имеющие формулу $Ca(St)_2 : HAc$, где Ac — жирная кислота, а St — стеариновая кислота. Поскольку такие комплексы более растворимы в минеральном масле, чем нейтральные мыла, их диспергирование и кристаллизация проводятся при более низких температурах.

Характер и форма кристаллизации нормальных и кислых мыл могут существенно различаться. Так, Галлей с сотрудниками [15] показали, что при медленном охлаждении систем натриевое мыло—масло кислые мыла выкристаллизовываются из однородного расплава, образуя волокнистые структуры, в то же время при кристаллизации нормальных и основных мыл образуется прозрачный твердый гель.

В системах мыло—масло могут та кже присутствовать комплексобразующие агенты, отличные от жирных кислот. Так, например, в комплексных мыльных смазках, описанных Мак Леннаном [31, 32], первичными комплексобразующими агентами наряду с жирными кислотами являются соли низкомолекулярных кислот.

В заключение отметим, что поскольку в результате нагрева компонентов в процессе производства консистентных смазок часто образуются кислые продукты, в отсутствии избытка щелочи почти всегда не исключена возможность образования кислых мыл.

6. СМАЗКИ НА ОСНОВНЫХ МЫЛАХ

Несмотря на то, что Отт и сотрудники [66, 67], ссылаясь на работу Мак Леннана [32], говорят «о комплексных основных мылах», существование в консистентных смазках щелочных или щелочно-земельных основных мыл, по-видимому, не подтверждается, несмотря на то, что в некоторых случаях в процессе производства в смазках могут присутствовать значительные количества свободной щелочи. Сам Мак Леннан [32] термин «комплексные основные мыла» дополняет следующим пояснением: «Несмотря на то, что эквивалентные соотношения катионов металла и анионов высокомолекулярных органических кислот превышают единицу, основные комплексные мыла, полученные таким образом, практически не содержат щелочей, которые могут быть определены титрованием».

Смит и сотрудники [75] предприняли попытку получить основные стеараты бария и кальция. Основываясь на результатах рентгеноструктурного анализа, эти авторы пришли к выводу, что ими «было доказано отсутствие основных и кислых мыл щелочно-земельных металлов».

Ряд исследователей признает существование основных алюминиевых мыл. Так, Айгенберген [11] говорит об основных алюминиевых мылах. Дин [9] считает возможным приготовить алюминиевые мыла, содержащие избыток окиси алюминия. Наконец, Амотт и сотрудники [1] утверждают, что тонарные алюминиевые мыла относятся к основным мылам.

Шиллер [70] указывает на возможность получения основных мыл тяжелых металлов, которые могут быть использованы для приготовления консистентных смазок, однако он не приводит никаких данных, подтверждающих пригодность таких мыл для образования структурного каркаса в маслах.

7. ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЫЛО — СОЛЬ

Рассмотренные выше комплексные мыла хотя и представляют существенный интерес для производства консистентных смазок, однако они не соответствуют обычным представлениям о комплексных мылах. Общепринято понимать под комплексными мылами комплексы мыло — соль. Основная часть настоящей главы посвящена смазкам, загущенным такими мылами.

Прежде всего необходимо было доказать существование таких комплексных мыл. Амотт и Мак Леннан [1] исследовали системы олеат бария — ацетат бария. Суспензия олеата бария в нафтеновом минеральном масле была разделена на две части. Ко второй части было добавлено 3% водного раствора ацетата бария. Обе части были нагреты до 120° и при перемешивании охлаждены. В первом случае после охлаждения была получена полужидкая грубодисперсная суспензия мыла в масле. В то же время при охлаждении мыльно-масляной суспензии с добавкой ацетата бария образовалась консистентная смазка с вполне удовлетворительными свойствами.

На рентгенограмме первой смазки отчетливо видны характерные линии, соответствующие олеату бария. Четкие линии, характеризующие

олеат или ацетат бария на рентгенограмме, снятой для второй смазки, отсутствуют. Взамен их на этой рентгенограмме появились новые линии, которые нельзя отнести к какому-либо из этих соединений.

Чтобы установить, что представляет собой загуститель во второй смазке — физическую смесь мыла и соли или комплексное соединение, — была приготовлена еще одна система, идентичная по составу со второй смазкой. В отличие от нее приготовленная система содержала твердый (растертый в ступке) ацетат бария, который вводили в готовую суспензию олеата бария в масле.

Во время центрифугирования раствора этой суспензии в четыреххлористом углероде почти вся соль выпала в осадок, а мыло всплыло кверху. Попытка отделить центрифугированием ацетат бария от мыла во второй смазке не увенчалась успехом; в этом случае соль и мыло всплывают в верхнюю часть пробирки. Таким образом было доказано, что мыло и соль в комплексном соединении не могут быть разделены физическими методами, что вполне достижимо для простой механической смеси этих соединений (третий образец).

Второй опыт, поставленный этими авторами [1], заключался в подогреве раствора 20 *г* масляной суспензии олеата бария в 100 *мл* толуола до 110°. При этом мыло и растворитель образуют два четко отграниченных слоя. В случае добавки к этой системе небольших количеств воды мыло растворяется в толуоле. Это свидетельствует о том, что гидратированное мыло (одна из разновидностей комплексных мыл) значительно отличается по свойствам (растворимость) от обычного мыла.

При добавлении к полученному мыльно-масляному раствору насыщенного водного раствора ацетата бария и кипячении этой смеси с обратным холодильником образуется нерастворимое соединение, выпадающее в осадок. Это соединение, очевидно, представляет комплекс мыло—соль. После образования достаточного количества такого комплексного соединения избыток насыщенного раствора ацетата бария сливают из котла и после отгона воды раствор полученного комплексного мыла в толуоле фильтруют для удаления частиц свободного ацетата бария. Отогнан толуол из прозрачного фильтрата, получают твердый осадок, который по химическому составу представляет соединение одного эквивалента ацетата бария с двумя эквивалентами олеата бария.

Аналогичным образом из олеата и ацетата кальция были получены комплексные кальциевые мыла. При загущении этими мылами минеральных масел могут быть получены мягкие консистентные смазки. Рентгеноструктурный анализ комплексного кальциевого мыла показал отсутствие на рентгенограммах линий, характерных для ацетата или олеата кальция.

Несмотря на то, что многие соли, входящие в состав комплексных мыл, растворимы в воде, они не экстрагируются из этих мыл при обработке водой. Для выяснения характера связи солей и мыл в комплексных кальциевых мылах Мак Нулти и сотрудники [40] поставили следующий опыт. Стальные пластинки, отшлифованные песком, покрыли слоем обычной кальциевой смазки и смазки, загущенной комплексным кальциевым мылом, содержащим хлористый кальций. При наличии в смазке слабосвязанного водорастворимого хлористого кальция последний в присутствии воды вызывает коррозию стали. Обе пластинки поместили в камеру влажности, в которой поддерживалась температура 37,8° и относительная влажность 100%. Ни на одной из пластинок после испытания не было обнаружено следов коррозии.

Можно ожидать, что смазки, содержащие ацетат бария, в водорастворимом состоянии должны были бы вызывать ржавление стали. Однако Мак Ленган [37], напротив, сообщает о хороших защитных и антикоррозионных свойствах комплексных бариевых консистентных смазок, содержащих ацетат бария, в присутствии влаги.

Диггс и сотрудники [10] установили, что при обработке жиров избытком (против эквивалентного количества) свинцового глета может быть получена смазка, отличная по свойствам от смазок на нормальных свинцовых мылах. Продукт взаимодействия жира с избытком свинцового глета, по-видимому, представляет собой комплексное соединение свинцового мыла и глицерата свинца. Молекулярный вес этого комплексного соединения, определенный криоскопическим методом (по бензолу), равняется 1603, что хорошо согласуется с теоретическим значением, равным 1554. Можно указать, что молекулярный вес нормального олеата свинца равен 769,8.

8. СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ МЫЛ

Основными характеристиками, определяющими пригодность комплексных соединений мыло — соль для производства консистентных смазок, являются: 1) растворимость; 2) отсутствие изменений агрегатного состояния в широком диапазоне температур; 3) стабильность (отсутствие диссоциации).

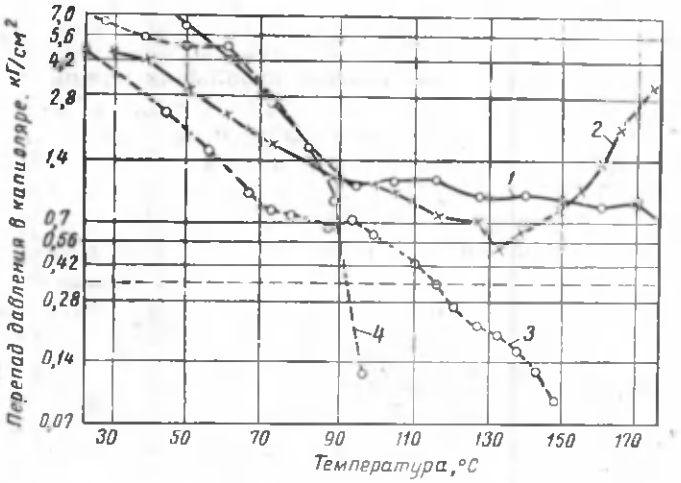


Рис. 125. Вязкостно-температурные характеристики консистентных смазок [90].

1 — кальциевая смазка на комплексных мылах; *2* — высокотемпературная натриевая смазка; *3* — обычная кальциевая смазка; *4* — натриево-кальциевая смазка для шарикоподшипников.

Большинство мыльных загустителей, пригодных для получения консистентных смазок, должны растворяться и диспергироваться в смазочных жидкостях при повышенных температурах. При понижении температуры они должны выкристаллизовываться, образуя волокнистые кристаллиты, составляющие структуру смазки. Не все комплексные мыла обладают такими свойствами. Некоторые вследствие высокой растворимости не выкристаллизовываются из раствора и, следовательно, непригодны для получения пластичных смазочных материалов. Другие комплексные мыла, имея чрезмерно низкую растворимость, плохо диспергируются или выпадают из смазочных жидкостей. Однако многие комплексные мыла пригодны для получения консистентных смазок. Отметим, что при производстве смазок на комплексных мылах не обязательно в процессе варки добиваться полного растворения мыла в масле.

Основное требование, предъявляемое к комплексным мылам, пригодным для получения консистентных смазок, заключается в неизменности их агрегатного состояния в широком диапазоне температур. Иными словами, введение солей в нормальные мыла должно повышать температуру их

размягчения или плавления. Для многих консистентных смазок на комплексных мылах характерно отсутствие четкой температуры плавления или резкого изменения вязкости при повышении температуры. Отсутствие подобных резких фазовых переходов при повышении температуры показано на рис. 125, где приведена зависимость перепада давления в капилляре (при измерении вязкости смазки) от температуры. Кривая *1* относится к консистентной смазке, загущенной комплексным мылом сульфонатацетат кальция. Для сравнения на рис. 125 показаны кривые, характерные для обычных смазок.

Пунктирная линия на графике соответствует перепаду давления 0,35 *кГ/см*². При вязкости, соответствующей меньшим перепадам давления, смазки начинают вытекать из узлов трения.

Амотт и сотрудники [1] утверждают, что комплексные мыла необычайно стабильны — практически не диссоциируют на мыло и соль. Распад комплексного мыла с выделением свободной соли был обнаружен этими авторами лишь при выдерживании комплексного соединения кальциевое мыло — углекислый кальций в запаянной ампуле при 315° в течение нескольких часов. Появление кристаллического углекислого кальция было обнаружено методами рентгеноструктурного анализа.

9. ПАТЕНТНЫЕ ДАННЫЕ О СМАЗКАХ НА КОМПЛЕКСНЫХ МЫЛАХ

Патент, имеющий наиболее общий характер и касающийся применения комплексных мыл для загущения смазочных масел, принадлежит Мак Леннану [32]. В этом патенте описываются комплексные соединения, в состав которых входит по крайней мере два металла, один из которых двух- или многовалентный. Наиболее целесообразно использовать двухвалентные щелочно-земельные металлы: барий, кальций, магний и стронций. Наряду с этим в качестве многовалентных металлов могут быть использованы: алюминий, бериллий, цинк, кадмий, бор, олово, цирконий, церий, ванадий, сурьма, висмут, мышьяк, медь, молибден, германий, ниобий, хром, селен, теллур, вольфрам, магний, железо, кобальт или никель.

В качестве второго металла, входящего в состав комплексных мыл, по данным Мак Леннана [32], лучше всего использовать щелочные или щелочно-земельные металлы: литий, натрий, калий или цезий и барий, кальций, магний или стронций. В некоторых случаях в состав мыла могут входить катионы трех и более металлов, перечисленных выше. Эквивалентные соотношения катионов металлов и анионов высокомолекулярных органических кислот в комплексных мылах должны быть не ниже 1,1 или лучше 1,2. В зависимости от состава смазки (омыляемые материалы, минеральные масла) эквивалентные соотношения могут изменяться в пределах от 1,2 до 2, а в некоторых случаях достигать даже 3 или 4.

Несмотря на то, что эквивалентные отношения катионов металлов и анионов высокомолекулярных органических кислот превышают единицу, рассматриваемые здесь комплексные мыла имеют, как правило, нейтральную реакцию и не содержат свободных щелочей. Вероятно, это объясняется тем, что при окислении омыляемых материалов или нормальных мыл образуются низкомолекулярные кислые продукты, которые в свою очередь нейтрализуют избыток свободных щелочей.

К омыляемым материалам, содержащим связанные или свободные высокомолекулярные жирные кислоты и применяемым для получения комплексных мыл, относятся животный жир, лярдовое масло, свиной жир, конское сало, стеариновая кислота, олеиновая кислота, высокомолекулярные кислоты, образующиеся при окислении нефтяных фракций, канифоль и аналогичные продукты, высокомолекулярные нафтеновые

кислоты, сульфоновые кислоты и омыляемые воски (пчелиный воск, спермацетовое масло, шерстяной жир и т. д.).

Низкомолекулярные кислоты, образующиеся при окислении перечисленных выше жировых материалов или их нормальных мыл, изучены недостаточно. Мак Леннан [32] перечисляет соли, которые могут быть использованы для получения комплексных мыл. Наиболее целесообразно использовать для этих целей нормальные соли, образующиеся при взаимодействии минеральных или низкомолекулярных органических кислот с окисями или гидратами окисей металлов, взятыми в стехиометрических соотношениях. В некоторых случаях могут быть использованы кислые или щелочные соли, образующиеся при взаимодействии минеральных кислот или их ангидридов и щелочей, взятых в неэквивалентных соотношениях. К таким кислотам или их ангидридам относятся серная, соляная, ортофосфорная, пирофосфорная, сернистая, угольная, борная и тиосерная кислоты, а также SO_2, SO_3, CO_2 и т. д.

Из низкомолекулярных органических кислот для получения комплексных соединений могут быть использованы одно- и многоосновные карбоновые кислоты с длиной цепи до C_7. К этим кислотам относятся: муравьиная, уксусная, пропионовая, валериановая, щавелевая, малоновая, янтарная, низкомолекулярные алкил- и арилсульфоновые кислоты и низкомолекулярные карбоновые кислоты, например, глицериновая, гликолевая, тиогликолевая и др. Морвей и сотрудники [61] рекомендуют использовать гетероциклические низкомолекулярные карбоновые кислоты с пятичленным циклом, например, фуранкарбоновую. В некоторых случаях указывается на возможность применения и других органических соединений. В одном из своих патентов Мак Леннан [31] указывает на возможность применения фенольных и тиофенольных соединений, например, фенола, крезола, тиофенола и др.

В этом же патенте Мак Леннан [31], рассматривая в первую очередь комплексные соединения одного металла, наряду с ними упоминает некоторые соединения, содержащие несколько различных катионов. Металлы, входящие в состав этих соединений, по-видимому, перечислены в другом патенте [32], где, в частности, указано на возможность применения индия и галлия.

Патенты общего характера, посвященные получению комплексных мыл и их применению в производстве смазочных материалов, были взяты Уорсом и сотрудниками [88, 89]. В этих патентах предусмотрено использование тех же металлов, жиров и высокомолекулярных жирных кислот, что и описанные в последних разделах.

Комплексообразующие агенты, применявшиеся Уорсом и сотрудниками [88, 89], представляют собой аммониевые производные угольной кислоты, подобные мочевине. Эти соединения вступают во взаимодействие со щелочными соединениями после образования нормального мыла. Такие комплексные мыла наряду с углекислыми солями могут содержать также соли низкомолекулярных кислот и некоторых других кислых соединений.

Несмотря на то, что в рассмотренных патентах перечислено большое количество комбинаций нормальных мыл и солей [32], не все они имеют одинаковое значение для производства консистентных смазок на комплексных мылах. Установлено, например, что растворимость комплексных соединений различных солей с одним и тем же нормальным мылом в минеральных смазочных маслах изменяется в самых широких пределах.

Некоторое представление о целесообразности использования отдельных соединений можно получить при рассмотрении рецептур смазок, загущаемых комплексными мылами, чему посвящены следующие разделы.

10. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ МЫЛ

Для получения комплексных мыл и консистентных смазок, загущенных этими мылами, могут применяться различные методы. Ниже рассматриваются методы, предложенные Мак Леннаном [31].

Первый из этих методов основан на реакции окисления, протекающей с образованием низкомолекулярных кислот или кислых соединений. При взаимодействии этих продуктов с нормальными мылами, получаемыми при омылении жиров, образуются комплексные соединения. Одна из модификаций рассматриваемого метода, используемая при производстве бариевых смазок, подробно рассмотрена в разд. 10, стр. 458. Окисление жировых материалов обычно проводят при температурах 150—290° в присутствии полярного растворителя, чаще всего воды и избытка щелочи. В качестве жировых материалов более целесообразно использовать не жирные кислоты, а их глицериды, разбавляемые небольшим количеством масла.

Повышение температуры реакции способствует образованию углекислых солей. При пониженных температурах в основном образуются соли низкомолекулярных карбоновых кислот. Из этого следует, что состав комплексных мыл в некоторых пределах может регулироваться за счет изменения температуры окисления. Мак Леннан [32] считает, что, поскольку при взаимодействии нормальных мыл с гидратами окиси металлов в присутствии воды образуются комплексные мыла, окислению подвергаются именно такие комплексные мыла. Отметим также, что при рассмотрении механизма реакции окисления жиров нельзя упускать из виду возможность окисления глицерина.

Второй метод получения комплексных мыл и изготовления на их основе консистентных смазок предусматривает использование нормальных мыл. Нормальное мыло растворяют в части масла, необходимого для изготовления смазки, или во всем масле и смешивают с раствором или суспензией соли или солей в полярных растворителях. Полученную смесь нагревают при перемешивании до удаления всего или части полярного растворителя. После образования комплексного мыла процесс получения консистентной смазки не имеет каких-либо особенностей.

Третий метод заключается в диспергировании нормального мыла во всем минеральном масле или его части. Мыльно-масляную суспензию смешивают с соответствующими окисями или гидроокисями металлов. Последние добавляют в количествах, эквивалентных количеству солей, требующихся для преобразования нормального мыла в комплексное. К полученной смеси добавляют минеральные или низкомолекулярные органические кислоты в количествах, эквивалентных содержанию окисей или гидроокисей металлов. После этого, нагревая смесь до 95 — 315°, из нее полностью или частично удаляют полярные растворители. Получаемое комплексное мыло разбавляют необходимым количеством минерального масла. В дальнейшем процесс получения консистентных смазок не отличается от общепринятых технологических схем.

Четвертый метод основан на обработке жировых материалов соединениями, имеющими щелочную реакцию, взятыми в избытке. После завершения омыления жиров к мыльной основе добавляют необходимое количество низкомолекулярных кислот, вступающих во взаимодействие с не связанным в процессе получения нормальных мыл избытком свободных щелочных материалов. Образующиеся при этом соли входят в состав комплексного мыла. Все стадии получения комплексных мыл в этом случае могут проводиться в среде минерального масла. Процесс изготовления консистентных смазок после образования комплексного мыла не имеет каких-либо существенных особенностей.

Пятый метод состоит в растворении нормальных мыл и некоторого количества соединений со щелочной реакцией в минеральном масле.

В этот раствор вводят низкомолекулярные карбоновые кислоты в количествах, достаточных для нейтрализации части щелочных материалов. Для нейтрализации остатка несвязанной щелочи раствор продувают углекислым газом. Один из вариантов этого метода предусматривает смешение минерального масла, нормального мыла, соли низкомолекулярной карбоновой кислоты, омыляющего агента и воды. Полученную смесь продувают углекислым газом до достижения нейтральной реакции смазки. Дальнейший процесс изготовления смазки (обезвоживание, механическая обработка и др.) не отличается от обычных технологических схем.

По шестому методу готовят раствор нормальных мыл в минеральном масле, например, омылением жиров в масляной среде. К мыльно-масляному раствору добавляют соединения, имеющие щелочную реакцию, в количествах, эквивалентных количеству солей, необходимых для образования комплексов с нормальными мылами. Полученную смесь, которая должна содержать некоторое количество полярного растворителя, например, воды, продувают углекислым газом для преобразования свободной щелочи в углекислые соли соответствующих металлов. Образующийся продукт, имеющий нейтральную реакцию, обезвоживают и используют для приготовления мыльных консистентных смазок.

Седьмой метод дает наилучшие результаты при производстве консистентных смазок на комплексных мылах. Он заключается в окислении смеси нормальных мыл и избытка свободной щелочи путем продувки этой смеси воздухом. Окисление проводят в присутствии полярного растворителя при температурах от 150 до 290°. Образующиеся в результате окисления кислые продукты нейтрализуют часть свободной щелочи. Остаток несвязанной щелочи нейтрализуют, продувая смесь углекислым газом; это связано с образованием углекислых солей. Некоторое количество щелочных соединений может быть нейтрализовано низкомолекулярными карбоновыми кислотами. Процесс окисления может проводиться в присутствии всего минерального масла, требующегося для получения смазки, или части его. В последнем случае остаток масла добавляют в смазку перед началом или во время проведения стадии обезвоживания.

Несомненно, что взамен продувки углекислым газом всегда можно использовать метод Уорса и его сотрудников [88, 89], заключающийся в применении аммониевых производных карбоновых кислот, например, мочевины.

Помимо рассмотренных выше методов, может быть использован восьмой метод, обеспечивающий получение сухих комплексных мыл. В одном случае [31] для получения мыл использовали следующие компоненты (в *кг*).

Жирные кислоты животного жира	22,7
Глицерин	2,3
Окись кальция	4,3
Вода	22,7

Эти материалы загружают в котел, оборудованный паровой рубашкой, и при перемешивании нагревают до 115°. При этом происходит омыление жира и частичное обезвоживание мыльной основы. После охлаждения смеси до комнатной температуры в котле образуется хрупкая, твердая масса. Мыльную основу извлекают из котла, растирают в порошок и снова засыпают в котел, где выдерживают в течение 4 час. при 150—175°. В этих условиях за счет окисления кислородом воздуха содержание свободной гидроокиси кальция в мыльной основе снижается до 0,1%, а содержание воды до 0,1%. Для получения консистентной смазки полученную мыльную основу диспергируют в минеральном масле.

Мак Леннан [36] описывает еще один (д е в я т ы й) способ получения смазок на комплексных мылах. В этом случае в варочный котел загружают гидрат окиси бария и низкомолекулярные карбоновые кислоты. Туда же добавляют необходимое количество жировых продуктов. Реакция получения комплексных мыл проводится при повышенном давлении в среде инертного растворителя с низкой температурой кипения. После окончания реакции растворитель отгоняют, и в автоклаве остается порошкообразное комплексное мыло. Этот порошок может быть использован для производства консистентных смазок.

Один из вариантов приготовления комплексных мыл предусматривает использование соединений, при взаимодействии которых образуются низкомолекулярные кислоты, в свою очередь пригодные для получения мыл. Так, Морвей и сотрудники [54] рекомендуют применять вместо свободных кислот метиловый эфир акриловой кислоты. В другом случае Морвей и сотрудники [44, 48] использовали циклические альдегиды, например, фурфурол, который при взаимодействии со щелочью частично преобразуется в соли циклических карбоновых кислот и частично в соответствующие спирты. Морвей [45] для получения акрилата, используемого в качестве комплексообразующего агента, воздействовал на акрилонитрил гидроокисью лития.

Сириани и сотрудники [74] разработали новый метод получения консистентных смазок на комплексных мылах. Вначале на основе водных растворов алюминиевых соединений получают комплексное соединение алюминиевого мыла с солями стеариновой и янтарной кислот. Воду в осажденном комплексном алюминиевом мыле замещают на легколетучее, растворимое в масле соединение, например, ацетон. Наконец, растворитель замещают смазочным маслом.

Применив механическую обработку готовой смазки, Морвею и сотрудникам [53] удалось приготовить комплексную консистентную смазку в котлах, оборудованных паровым обогревом, в то время как обычно процесс варки таких смазок требует более высоких температур. Пенетрация этой консистентной смазки, загущаемой комплексным загустителем натриевое мыло — натриевая соль фуранкарбоновой кислоты, изготовленной при температуре 165°, равняется 335. После перетирки пенетрация смазки снижается до 200.

Другие варианты технологических процессов производства смазок на комплексных мылах будут описаны в связи с рассмотрением отдельных типов смазок. Последовательность введения компонентов в некоторых случаях может быть изменена без ущерба для качества смазки. Мак Леннан [36] указывает, что щелочные компоненты могут применяться в порошкообразном и гранулированном виде, а также в виде водной или масляной суспензии.

В связи с изучением процесса образования комплексных мыл определенный интерес представляет работа Уитнея [87], посвященная исследованию жирных кислот. Им было установлено, что при нагревании так называемых насыщенных жиров, жирных кислот или их мыл с избытком щелочи до температуры между 300° и температурой обугливания непредельные соединения, содержащиеся в жирах и жирных кислотах, разлагаются. При разложении непредельных жировых материалов образуются низкомолекулярные кислоты, которые могут образовывать соли, необходимые для получения комплексных мыл.

В следующих разделах рассмотрены комплексные консистентные смазки с преимущественным содержанием катионов некоторых металлов. Вероятно, многие комплексные мыла, описанные в патентах общего характера, непригодны для практического получения консистентных смазок. Смазки, рассматриваемые ниже, несомненно, представляют известный практический интерес, несмотря на то, что многие из них не получили пока широкого распространения.

Алюминиевые смазки на комплексных мылах

Обычные товарные алюминиевые мыла представляют собой комплексные соединения.

Сириании и сотрудники [74] рекомендуют получать комплексные алюминиевые мыла, используя смеси жирных кислот с длиной цепи от C_{12} до C_{24} (1 моль) и двухосновных оксикислот с длиной цепи от C_2 до C_6 (3—15 молей). Комплексные алюминиевые мыла могут быть приготовлены осаждением щелочных растворов смесью кислот. Такое мыло перед его применением для загущения масел может быть промыто и обезвожено. Для удаления влаги из комплексных мыл лучше использовать метод замещения воды другим растворителем. Воду замещают ацетоном, после чего мыло разбавляют маслом, отгоняют растворитель и мыльно-масляную суспензию пропускают через коллоидную мельницу. Наиболее удобно использовать для приготовления комплексных алюминиевых мыл стеариновую и янтарную кислоты. При загущении минерального масла 5—20% такого комплексного мыла могут быть получены консистентные смазки, имеющие температуру каплепадения в пределах от 55 до 150°.

Температура плавления рассматриваемых консистентных смазок и диспергируемость комплексных мыл в маслах зависят от молярных отношений одно- и двухосновных кислот. Как правило, растворимость мыл в маслах улучшается при увеличении содержания мыл жирных кислот, однако при повышении концентрации двухосновных кислот возрастают загущающая способность мыла и температура плавления смазки. Одно комплексное мыло было приготовлено на смеси янтарной и стеариновой кислот (4 : 1). Избыток кислот был нейтрализован за счет введения 0,4% углекислого лития (для этой цели можно также использовать гидрат окиси лития). При загущении масла с индексом вязкости 95 этим комплексным алюминиевым мылом удалось получить консистентную смазку с температурой плавления 150°.

В качестве загустителя для консистентных смазок определенный интерес представляет комплексное алюминиевое мыло, полученное Хоттеном [20]. Для получения этого мыла водные растворы смеси мыл щелочных металлов низкомолекулярных ароматических карбоновых кислот и высокомолекулярных кислот осаждают совместно алюминиевой солью. В качестве примера можно указать бензоат-стеарат алюминия, толуат-стеарат алюминия и дидодецилбензол-сульфонат алюминия. Консистентные смазки на этих мылах имеют высокую температуру плавления и хорошую стабильность к эмульгированию водой. Для иллюстрации можно указать, что консистентная смазка, полученная диспергированием при 230° 12 частей бензоат-стеарат алюминия в 108 частях очищенного калифорнийского масла парафинового основания имеет светло-коричневый цвет, прозрачна в тонком слое, а ее температура каплепадения превышает 205°.

Мак Леннан [32] описывает способ получения алюминиево-бариевой комплексной смазки. Смесь стеарата алюминия (860 *г*), содержащую 2,94 эквивалента алюминия и 2 эквивалента стеариновой кислоты, и масла нафтенового основания SAE 30 (2000 *г*) нагревают до 150°. В этот момент постепенно при перемешивании и нагревании в котелок добавляют 2,99 эквивалента $Ba(OH)_2$. Избыток щелочи постепенно уменьшается, и примерно через 6 час. смазка приобретает нейтральную реакцию. Затем температуру снижают до 95°. С целью повышения консистенции и улучшения текстуры смазки к ней добавляют 0,05% воды. Смазка содержит около 35% мыла. Эквивалентное соотношение катионов металлов и анионов высокомолекулярных кислот равняется примерно 3. Данные о свойствах подобных консистентных смазок отсутствуют.

В состав одной из алюминиево-бариевых смазок, по данным Уорса и его сотрудников [88], входят следующие компоненты (в *г*).

Стеарат алюминия	300
Мочевина	15
Уксусная кислота (крепость 80%)	19
Гидрат окиси бария	150
Нафтеновое масло SAE 30 с индексом вязкости 35	600

Стеарат алюминия растворяют примерно в 50% от всего используемого для приготовления смазки масла, затем к раствору при непрерывном перемешивании добавляют гидрат окиси бария, мочевину и уксусную кислоту. Реакционную смесь в течение 2 час. выдерживают при 150—175°; после охлаждения до 95° к ней добавляют остаток масла. Для улучшения консистенции и текстуры консистентной смазки в нее вводят 0,05% воды. Эта смазка содержит 3,9% комплексных мыл. Данные о свойствах смазки не приводятся.

Полученная таким же способом безводная смазка, содержащая комплексные алюминиево-натриевые мыла [33], при комнатной температуре имеет полужидкую консистенцию.

Мак Ки [39] установил, что при нагревании суспензий жиров в минеральных маслах, содержащих сульфат алюминия или каустическую соду, могут быть получены комплексные мыла.

Ноулс [25] описывает смазки, получаемые загущением минеральных масел полимерами алкенилянтарных кислот и стеаратов металла. Не исключена возможность приготовления подобных смазок на алюминиевых мылах.

Бариевые смазки на комплексных мылах

Бариевые консистентные смазки на комплексных мылах применяют в течение ряда лет. Подробное описание технологии их производства, которое может быть сделано на основании материалов, опубликованных в некоторых патентах [36, 66, 67], представляет интерес и для получения смазок на других комплексных мылах.

В первых исследованиях, посвященных производству консистентных смазок на основных бариевых мылах, указывалось, что Отт и сотрудники [66] проводили омыление жировых материалов в присутствии значительного избытка гидрата окиси бария. Остаток несвязанной гидроокиси бария нейтрализовали вводимыми в смазку жирными кислотами. Ниже рассматривается один из вариантов технологической схемы производства таких смазок.

Животный жир (2000 частей) и хлопковое масло (285 частей), разбавленные смазочным маслом асфальтового основания (785 частей), омыляют октагидратом гидроокиси бария (2800 частей). После завершения реакции для нейтрализации избытка несвязанного гидрата окиси бария в варочный котел добавляют жирные кислоты животного жира (450 частей). Перед добавлением жирных кислот мыльную основу смазки дополнительно разбавляют маслом. После нагрева до температуры до 150—160° сравнительно текучее содержимое котла приобретает вид вязкой тестообразной комковатой массы. Отт и сотрудники [66] называют это явление первой стадией структурообразования. При дальнейшем нагревании смесь размягчается и приобретает зернистую текстуру (вторая стадия). Третья стадия структурообразования, происходящая при дальнейшем подогреве, характеризуется расплавлением зернистой массы и образованием однородной вязкой прозрачной «жидкости» красноватого цвета. Для предотвращения чрезмерного потемнения смазки целесообразно прекращать подогрев в начале третьей стадии структурообразования. Поскольку температура плавления смазки равняется 180°, употребление термина «жидкость» при описании состояния смазки на третьей стадии структурообразования является в достаточной мере условным.

После завершения третьей стадии структурообразования для гидратации смазки могут применяться три различных способа. В первом случае смазку охлаждают до 125—130°, вводят в нее от 0,2 до 3% воды, выдерживают при этой температуре до достижения необходимой консистенции, после чего сливают на противни для охлаждения. Охлажденную консистентную смазку перетирают для придания ей гладкой, неволокнистой текстуры. Смазка, приготовленная по этому методу, содержит примерно 24% основных и 6% нормальных бариевых мыл, 0,3% свободных жирных кислот и следы воды.

В случае охлаждения смазки перед введением в нее такого же количества воды примерно до 100° она приобретает гладкую, непрозрачную текстуру. После добавки воды смазку нагревают до 130—140°, сливают на противни, охлаждают и подвергают механической обработке. Если в начале третьей стадии структурообразования смазку охладить до 100°, добавить к ней 1% воды, охладить до 75°, вновь нагреть до 130°, окончательно охладить на противнях и перетереть, она приобретает волокнистую текстуру.

Только что рассмотренный метод производства бариевых смазок был позднее усовершенствован Оттом с сотрудниками [67]. Согласно предлагаемой ими схеме процесса введения жирных кислот не требуется. В варочном котле смешивают животный жир (352 части) и октагидрат гидроокиси бария (341 часть). Эту смесь нагревают примерно до 100°, после чего подогрев прекращают для уменьшения пенообразования. Необходимость удаления части воды перед началом приготовления мыльной основы, по-видимому, возникает потому, что содержание воды в реакционной смеси превышает 20%. После прекращения пенообразования в рубашку котла вводят пар под давлением 7—9 *кГ/см*²; одновременно с введением минерального масла содержимое котла медленно нагревают.

Скорость введения масла регулируют так, чтобы не допустить вспенивания и в то же время обеспечить достаточно легкое перемешивание содержимого котла. Количество добавляемого на этой стадии масла составляет примерно 30% от веса готовой консистентной смазки. После повышения температуры смазки до 170° выделяющееся при реакции тепло позволяет прекратить внешний подогрев. К этому времени содержание свободной гидроокиси бария падает ниже 1,75%. В результате протекания экзотермической реакции температура в котле повышается до 180—190° и удерживается на этом уровне в течение 1 или 2 час. В то же время содержание свободной гидроокиси бария снижается до 0,5% и менее. Уменьшение содержания несвязанного гидрата окиси бария на этой стадии ниже 0,2% нежелательно. Для снижения температуры в случае необходимости в это время в котел вводят некоторое количество масла.

Остаток масла закачивают в котел с максимально возможной скоростью, что предотвращает пригорание смазки к стенкам варочного котла и чрезмерное ее обезвоживание. Вследствие введения масла температура в котле снижается до 135—150°. Перед сливом смазки на противни ее нагревают до 150—165° и выдерживают при этой температуре для снижения содержания щелочи примерно до 0,05—0,15%. В некоторых случаях для уменьшения содержания свободной щелочи в смазку добавляют свободные жирные кислоты. После охлаждения консистентную смазку вновь загружают в котел для гомогенизации. С целью механической обработки смазку перемешивают или при помощи шестеренчатого насоса направляют на рециркуляцию. Иногда применяют также перетирку смазки.

Смазка, в состав которой входит 10% хлопкового масла, при охлаждении в противнях приобретает гелеобразную структуру. С другой стороны, при перегреве имеется опасность получения смазки с зернистой текстурой. В этих случаях необходимо направить смазку на гомогенизацию. Температура каплепадения консистентной смазки, приготовленной по описанной выше технологической схеме, загущением масла из западных

нефтей ($\nu_{37,8°} = 110$ *сст*) бариевыми мылами (21,05%) и содержащей 0,09% воды, равняется 200°. Другая смазка, содержащая 21,4% мыла и 0,1% воды, имеет температуру каплепадения 175°.

В случае приготовления по только что описанному методу смазок с неудовлетворительной структурой они могут быть повторно гидратированы по методу, предложенному Оттом и его сотрудниками [66]. Этот метод рассмотрен нами несколько выше. При производстве бариевых консистентных смазок наиболее целесообразно использовать масла асфальтового или нафтенового оснований. Однако при увеличении содержания в смазках глицеридов высококонепредельных жирных кислот могут быть использованы и масла парафинового основания.

Позднее Мак Леннан [36] установил, что некоторые бариевые консистентные смазки на комплексных мылах могут быть подвергнуты окончательной обработке в варочном котле без предварительного охлаждения в противнях. В этом случае исключается также реакция окисления, упомянутая выше. Технология производства консистентной смазки по этому методу заключается в следующем.

В варочный котел загружают 27,7 *кг* жирных кислот животного жира и 11,3 *кг* масла нафтенового основания ($\nu_{37,8°} = 75$ *сст*). Приготовленную отдельно смесь гидрата окиси бария (11,3 *кг*), воды (9,1 *кг*) и ледяной уксусной кислоты (3,6 *кг*) также вводят в котел. По мере нагрева и перемешивания содержимое котла упаривается и загустевает. В это же время в котел постепенно подают масло. По истечении примерно 3 час. в котел закачивают дополнительно 34 *кг* масла. Мыльную основу смазки, имеющую слабокислую реакцию, подогревают до 150° и выдерживают при этой температуре в течение 2 час. После ее охлаждения до 95° в котел добавляют 3,8 *л* воды и вновь повышают температуру до 140°. Обезвоженную мыльную основу охлаждают до 95°, разбавляют 45,4 *кг* масла и вводят в нее 0,64 *кг* фенил-α-нафтиламина. После этого смазку при перемешивани охлаждают в котле до комнатной температуры и сливают в тару.

Готовая консистентная смазка имеет однородную, прозрачную слабоволокнистую текстуру. В ее состав входит 28% комплексного бариевого мыла, 0,5% антиокислительной присадки, 0,5% свободных жирных кислот, следы воды и 71% масла. Пенетрация смазки после перемешивания 317, а температура каплепадения 195°. Эта консистентная смазка стабильна даже в кипящей воде.

Для получения подобной же консистентной смазки в котел загружают гидрат окиси бария (3400 частей) и ледяную уксусную кислоту (650 частей). После перемешивания этих компонентов к ним добавляют жирные кислоты животного жира (3000 частей) и масло нафтенового основания вязкостью при 37,8° = 130 *сст* (1500 частей). Для обезвоживания смесь при непрерывном перемешивании нагревают. Одновременно в котел подается масло (4500 частей). Полученную мыльную основу, имеющую щелочную реакцию, охлаждают до 95°, добавляют к ней воду (100 частей) и жирные кислоты животного жира (100 частей). После этого основу вновь нагревают до 140° и в котел закачивают остаток масла (9000 частей); смазку при перемешивании охлаждают и направляют на упаковку. Готовая смазка содержит следы жирных кислот и воды. Ее пенетрация после перемешивания равняется 295, а температура каплепадения 190°.

Для приготовления еще одной бариевой консистентной смазки на комплексных мылах используется высококачественный животный жир (56 частей), ледяная уксусная кислота (4 части) и гидрат окиси бария (46 частей). Технология получения смазки не отличается от рассмотренной выше. Максимальная температура варки достигает 200°. Эта консистентная смазка имеет пенетрацию после перемешивания 189 и температуру каплепадения 145°. Пониженная температура каплепадения может быть связана либо с присутствием в ней глицерина (смазка приготовлена на

глицеридах жирных кислот), либо с уменьшением расхода уксусной кислоты.

В состав бариевой консистентной смазки на комплексных мылах, описанной в работе Уорса и сотрудников [88], входят следующие компоненты (в *кг*).

Животный жир	7
Жирные кислоты животного жира	21
Мочевина	1,5
Уксусная кислота (крепость 80%)	1,88
Октагидрат окиси бария	28,5
Масло SAE 40 нафтенового основания	82,2

В котел, оборудованный паровой рубашкой, загружают животный жир, жирные кислоты животного жира, 14 *кг* масла и гидрат окиси бария. Смесь этих компонентов нагревают при перемешивании до 110° С. После добавления в котел мочевины и еще 14 *кг* масла смесь при непрерывном перемешивании нагревают до 150°.

Выдержав содержимое котла 75 мин. при этой температуре, мыльную основу смазки охлаждают до 95° и добавляют к ней 0,5 *кг* воды и уксусную кислоту. В течение часа при перемешивании температуру в котле повышают до 120—135°. После этого в него закачивают остаток смазочного масла и при температуре 95° вводят в смазку 0,5 *кг* воды. Для обезвоживания смазку нагревают до 140°. Готовая консистентная смазка имеет слабоволокнистую текстуру. Ее пенетрация до перемешивания равна 272.

При производстве другой консистентной смазки, имеющей примерно одинаковый состав с только что рассмотренной, уксусную кислоту и мочевину вводят в варочный котел одновременно. Кроме того, указывается, что готовую смазку охлаждают в котле до 95°. Поскольку по структуре и пенетрации смазки не различаются между собой [88], порядок введения компонентов, образующих комплексные соли, очевидно, не имеет решающего значения.

Производство других бариевых консистентных смазок на комплексных мылах описано Уорсом и сотрудниками в этом же патенте [88]. Для приготовления смазок эти авторы использовали животный жир (4200 частей), мочевину (82 части) и гидрат окиси бария (4800 частей). Метод производства аналогичен рассмотренному выше. По пенетрации готовые консистентные смазки не отличаются от только что рассмотренных смазок, содержащих такое же количество мыла.

В своем патенте [88] Уорс и сотрудники указывают на возможность использования при изготовлении бариевых консистентных смазок на комплексных мылах взамен мочевины углекислого аммония или аммониевых солей карбаминовой кислоты. Свойства смазок при этом практически не изменяются.

При применении взамен уксусной пропионовой кислоты, как это предлагают Уорс и сотрудники [88], могут быть получены более мягкие консистентные смазки с менее волокнистой текстурой, имеющие температуру плавления выше 205°. В другом случае уксусную кислоту наполовину заменяли эквивалентным количеством щавелевой кислоты. Свойства бариевой консистентной смазки, приготовленной на такой смеси кислот, изменились незначительно.

Мак Леннан [31] описывает процесс производства бариево-натриевых консистентных смазок на комплексных мылах. Животный жир и спермацетовое масло омыляют гидроокисью натрия (эквивалентное отношение 1 : 2,51). Омыленные жиры обрабатывают в условиях, способствующих окислению продуктов реакции, гидроокисью бария (2,79 эквивалента). Полученное комплексное мыло используют для изготовления консистентной смазки, содержащей 17% мыл и имеющей пенетрацию после перемешивания 345 и температуру плавления 120°. Температура плавления

натриево-бариевой смазки ниже, чем смазок, содержащих только бариевые мыла. Полученная смазка отличается хорошей водоупорностью.

Уорсом и сотрудниками [89] была приготовлена бариево-натриевая консистентная смазка на комплексных мылах, в которой для получения углекислых солей некоторых металлов, используемых в качестве комплексообразующих агентов, применялась мочевина. Последовательность введения гидроокисей натрия и бария не указывается. Температура плавления смазки равняется примерно 150°.

Кармикаэл и сотрудники [8] рекомендуют при получении комплексных бариевых мыл использовать некоторые воски. В состав такой консистентной смазки могут входить следующие компоненты (в %).

Стеариновая кислота	14
Канделильский воск	4
Ледяная уксусная кислота	4
Глицерин	6,5
Октагидрат гидроокиси бария	19
Смазочное масло	52,5

Подробное описание технологии приготовления смазки не дано. Температура каплепадения смазки равняется 75°; смазка успешно выдерживает испытание на машине ВЕС (разд. 17 гл. 21).

Для приготовления бариевой консистентной смазки на комплексных мылах Морвей и сотрудники [60] использовали в небольших количествах низкомолекулярные алифатические кислоты, содержащие серу, а также уксусную кислоту. Рецептура этой смазки (в %) приведена ниже.

«Гидрофольные кислоты 54»	14
Ледяная уксусная кислота	3
Этилтиогликолевая кислота	0,5
Октагидрат гидроокиси бария	15,4
Фенил-α-нафтиламин	0,5
Минеральное масло ($\nu_{98,9°} = 9$ *сст*)	66,6

Мыло получают в присутствии одной трети минерального масла. Мыльную основу обезвоживают и подогревают до 215°; в это же время ее разбавляют остатком масла. После охлаждения при перемешивании образуется однородная мягкая смазка с коротковолокнистой текстурой. Температура каплепадения смазки 220°, пенетрация после перемешивания 345.

Бариевая консистентная смазка, предложенная Спроулом и сотрудниками, содержит как растворимые (5—25 %), так и не растворимые в масле (3—20 %) сульфонаты бария. Молекулярные веса растворимых и нерастворимых соединений равняются соответственно 300—500 и 96—250. Типичный состав смазки (в %).

Нефтяной сульфонат бария	16
Этансульфоновая кислота	4,2
Октагидрат гидроокиси бария	6,4
Масло ($\nu_{37,8°} = 69$ *сст*, индекс вязкости 40)	73,4

Пенетрация смазки после перемешивания 215, температура каплепадения 125°.

Для получения термически обратимой консистентной смазки Мак Леод [38] вводил в ее состав 5—20 % растворимого в масле нефтяного сульфоната бария и 0,5—5 % углекислой соли гуанидина. Эта смазка подобно рассмотренной выше имеет более низкую температуру каплепадения по сравнению с большинством смазок на комплексных мылах.

Кальциевые смазки на комплексных мылах

В старых патентах указывалось, что в качестве загустителя смазочных масел могут быть использованы комплексные соединения кальциевое мыло — кальциевые соли, синтезированные Кармикаэлом и Хейном [7]. Эти исследователи установили, что при введении небольших количеств

кальциевых солей низкомолекулярных кислот в кальциевые или кальциево-натриевые консистентные смазки термическая стабильность смазок существенно улучшается. Наряду с кальциевыми солями низкомолекулярных кислот в такие смазки может вводиться буроугольный монтанвоск.

В патенте [7] указывается, что в качестве кальциевых солей низкомолекулярных органических кислот можно применять соли одноосновных жирных кислот с длиной цепи до C_6. Практически для получения комплексных мыл использовался лишь ацетат кальция. Рекомендуемая концентрация ацетата кальция в смазках, загущенных 5—20% кальциевых мыл высших жирных кислот или их глицеридов, равняется 0,5—5%. В состав смазки входят следующие компоненты (в %).

Гидрированные жирные кислоты	5,5
Жирные кислоты хлопкового масла	5,5
Очищенный или сырой буроугольный воск	4
Уксусная кислота (крепость не указана)	4
Известь-пушонка	4,6
Масло парафинового основания ($\nu_{37,8^\circ} = 20{,}7$ *сст*) . .	76,4

После охлаждения для получения консистентной смазки с повышенной термической стабильностью смазку обезвоживают. Содержание воды в смазке существенно сказывается на ее эксплуатационных свойствах.

Консистентная смазка имеет хорошие высокотемпературные свойства. Температура каплепадения смазки достигает 230°. Во время испытания на машине ВЕС (разд. 17 гл. 21) в течение 20 мин. при температуре 150° вытекания смазки практически не происходит. При испытании обычной кальциевой консистентной смазки потери достигают 30% уже при 105°.

Установлено, что при добавлении в смазку буроугольного воска процесс ее производства может быть сведен к одной операции. Без использования воска вначале готовят обычную кальциевую консистентную смазку, в которую затем вводят готовый ацетат кальция.

По данным Шотта и Армстронга [71], качество консистентных смазок, загущенных комплексными соединениями кальциевое мыло — ацетат кальция, может быть улучшено при замене части уксусной кислоты фосфорной кислотой. Для такой смазки характерно образование на ее поверхности «твердой корки» при подогреве во влажной атмосфере. С другой стороны, уплотнение консистентных смазок во время хранения или под действием нагревания до 150° в течение нескольких часов уменьшается. Улучшение качества смазок при введении в их состав фосфорной кислоты можно видеть из данных, приведенных в табл. 88.

Некоторое улучшение наблюдается уже при добавке 0,1% фосфорной кислоты. Оптимальная концентрация фосфорной кислоты в смазках, содержащих 71,3—78,9% масла, составляет примерно 0,4—0,7%. Добавка более 2% фосфорной кислоты, по-видимому, ухудшает качество и может привести к разрушению структуры консистентных смазок.

Подробное описание технологии производства не приведено, однако указано, что для изготовления смазок используют обычные методы. С целью улучшения термической стабильности и получения высококачественных смазок их обезвоживают. Для гидратации смазок в некоторых случаях может быть использована технология, разработанная Оттом с сотрудниками [66].

Консистентные смазки, не отличающиеся по технологии изготовления от смазок Кармикаэла и сотрудников [7], широко применяют в промышленности благодаря хорошей стабильности при высоких температурах. Такие смазки, обладающие улучшенными противозадирными свойствами, применяют в механизмах прокатных станов.

Производство консистентных смазок, содержащих «основные кальциевые мыла», описано Мак Ленаном [35]. Метод получения этих смазок

Таблица 88

Консистентные смазки, загущенные комплексными кальциевыми мылами, *содержащими соли уксусной и фосфорной кислот* [71]

Показатели	Образцы смазок				
	A	B	C	D	E
Компоненты смазки, %					
Животный жир	13,45	13,45	9,85	12,50	10,1
Канделильский воск	4,00	4,00	2,93	3,60	2,9
Известь-пушонка	5,25	5,25	3,84	4,70	3,8
Глицерин	2,00	2,00	1,46	1,80	1,4
Уксусная кислота	3,20	3,60	2,63	3,30	2,7
Фосфорная кислота	0,80	0,40	0,29	0,20	0,2
Относительное содержание фосфорной и уксусной кислот	1 : 4	1 : 9	1 : 9	1 : 16	1 : 13
Свойства					
Температура каплепадения, °С	—	260	260	260	260
Пенетрация:					
до перемешивания	436	258	322	—	—
после перемешивания	376	220	294	300	303
Изменение консистенции при 150° за 16 часов	Слегка затвердевает	Размягчается	Изменение отсутствует	Слегка затвердевает	Изменение отсутствует
Образование корки на поверхности смазки	Отсутствие через 7 дней хранения	Отсутствие через 48 часов хранения	Небольшая корка	—	—
Испытание в камере влажности	—	—	Выдерживает в течение 72 часов	—	—
Стабильность при хранении:					
срок хранения смазки, сутки	890	90	84	303	440
изменение консистенции		Нет		Смазка слегка затвердевает	

предусматривает омыление жировых материалов избытком гидроокиси кальция в условиях, способствующих окислению продуктов реакции. В котелке приготовляют смесь 50 *г* жирных кислот животного жира (0,18 грамм-эквивалента), 5 *г* глицерина, 915 *г* окиси кальция (0,34 грамм-эквивалента) и 50 *г* воды. Для ускорения омыления и удаления основной части воды полученную смесь нагревают до 150°. В результате образуется сухое порошкообразное мыло, которое, будучи выдержанным в течение 2 час. при 175°, приобретает слабощелочную реакцию. Готовое комплексное кальциевое мыло смешивают с маслом, нагревают до 205°, и при перемешивании охлаждают до комнатной температуры. Получаемая при этом прозрачная, гладкая, маслянистая консистентная смазка имеет пенетрацию 215, а температуру каплепадения 185°.

В другом случае жирные кислоты животного жира нейтрализовали гидроокисью кальция в отсутствии глицерина. Температура каплепадения получаемой при этом консистентной смазки превышает 150°.

Указывается, что при производстве консистентных смазок на комплексных кальциевых мылах необходимость в стадии гидратации отсутствует. Однако вместе с тем известно, что при введении небольшого количества воды (0,1—3%) и последующем обезвоживании качество смазок улучшается. Для приготовления смазок наиболее целесообразно использовать слабо-

кислые мыла. Температура каплепадения кальциевых консистентных смазок, получаемых по описанной методике, превышает 150°.

Мак Нулти и Циммер [40] предложили использовать для приготовления консистентных смазок комплексные мыла, содержащие соединения хлора. Получаемые в этом случае смазки имеют обратимую структуру, т. е. их свойства полностью восстанавливаются после расплавления и охлаждения. Кроме того, такие смазки характеризуются высокой химической и термической стабильностью и хорошей водоупорностью.

Для загущения смазочных масел применяют комплексные кальциевые мыла, в состав которых входит хлористый кальций. Состав консистентной смазки (в %), приготовленной на таком мыле, приведен ниже.

Гидрированный рыбий жир	20
Гашеная известь	2,9
$CaCl_2 \cdot H_2O$	0,3
Монобутиловый эфир этиленгликоля . .	2
Смазочное масло ($\nu_{37,8^\circ} = 65$ *сст*)	74,8

Гидрированный рыбий жир, гидроокись кальция, хлористый кальций в присутствии следов воды при перемешивании медленно нагревают до 230°. Удалив всю воду, в котел закачивают минеральное масло. Скорость подачи масла регулируют так, чтобы температура в котле сохранялась на уровне 205—230°. После введения масла в котел добавляют монобутиловый эфир этиленгликоля и смазку без перемешивания охлаждают до комнатной температуры. Для придания смазке гладкой текстуры ее перетирают на холоду. Температура плавления готовой смазки равняется 190°.

Мак Нулти и Циммер [40] указывают, что для приготовления консистентных смазок могут быть использованы мыла ряда многовалентных металлов и хлористые соли бария, стронция, магния, кальция. В некоторых случаях рекомендуют использовать также хлористый аммоний и соляную кислоту. Однако практическое применение нашли лишь комплексные соединения кальциевого мыла и хлористого кальция. Содержание соединений хлора в смазках должно быть 0,1—5% (оптимальная концентрация 0,3%).

Установлено, что присутствие высокомолекулярных или смешанных спиртов, например, неполных эфиров многоатомных спиртов с температурами кипения выше 205°, значительно улучшает консистенцию и обратимость структуры смазок, загущенных рассматриваемыми комплексными мылами. В качестве таких присадок могут быть использованы следующие соединения: эфиры гидроабиетиновой кислоты и этиленгликоля, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, ундецилового, гептадецилового и тетрадецилового спиртов, а также монобутиловый эфир этиленгликоля и 2-этилгексиловый эфир этиленгликоля.

Концентрация спиртов может изменяться в пределах от 1 до 10%, причем наибольший эффект дает введение 2% спиртов.

Химический состав и характеристика минеральных масел и омыляемого сырья, используемых для производства консистентных смазок на комплексных соединениях кальциевое мыло — хлористый кальций, могут изменяться в достаточно широких пределах. При производстве таких консистентных смазок реакция омыления должна проводиться при температурах 205—260° до введения в котел минерального масла.

Циммером и Дунканом [90] на комплексных кальциевых мылах были получены высокотемпературные консистентные смазки. Технология приготовления таких смазок заключается в следующем. В варочный котел, оборудованный паровой рубашкой, загружают 30%-ный раствор сульфоната кальция молекулярного веса 900 (3000 *г*) и масло нафтенового основания ($\nu_{98,9^\circ} = 12$ *сст*). Мыльно-масляную смесь при перемешивании нагревают до 80—95°, после чего к ней добавляют 180 *г* ацетата

кальция (18,4%-ный водный раствор). Для уменьшения пенообразования в котелок добавляют пять капель полисилоксана и температуру быстро повышают до 120°. Затем в рубашку котла вводят холодную воду и при перемешивании смазку охлаждают до 40°, после чего она направляется на упаковку. Готовая смазка имеет температуру плавления, превышающую 205°, пенетрацию до перемешивания 242 и после перемешивания 278.

В другом патенте Циммер и Дункан [91] рекомендуют использовать для получения прозрачных смазок с хорошей механической и термической стабильностью комплексные соединения сульфоната кальция и некоторых других солей (нитратов, нитритов и фосфатов щелочно-земельных металлов). Для приготовления одной из таких консистентных смазок масло нафтенового основания (3000 *г*) смешивают при температуре 80—95° с 30%-ным концентратом сульфоната кальция молекулярного веса 900 (3000 *г*). Затем к этой смеси приливают водный раствор, содержащий 164 *г* нитрата кальция и пять капель полисилоксана. Полученную смесь быстро нагревают до 120—150° и затем при перемешивании охлаждают до 40°. Образующаяся при этом прозрачная, яркоокрашенная консистентная смазка совершенно нерастворима в воде и имеет температуру плавления 125—130°.

Рекомендуемая Спроулом и Паттенденом [78] рецептура смазки также предусматривает применение сульфонатов кальция. В состав смазки входит от 5 до 25% сульфонатов кальция молекулярного веса 300—500, растворимых в масле, и от 3 до 20% сульфонатов кальция молекулярного веса 96—250, не растворимых в масле. Ими была приготовлена консистентная смазка, имеющая пенетрацию после перемешивания 310 и температуру каплепадения 205°. В состав смазки входят нефтяной сульфонат кальция (11%), кальциевая соль этансульфоновой кислоты (6%), гашеная известь (2,4%) и минеральное масло (80,6%). Метод приготовления смазки заключается в подогреве смеси всех компонентов, входящих в ее состав, до 150°. Охлаждение смазки до 95° проводится при перемешивании. Для приготовления подобных смазок могут применяться также сульфонаты некоторых других металлов. Концентрация загустителя в смазках на комплексных мылах, приготовленных на основе сульфоната кальция, по-видимому, должна быть достаточно высокой [78]. Ниже приводится одна из рецептур таких смазок (в %).

40%-ный масляный концентрат сульфоната кальция .	41
Технический ацетат кальция	18
Стеарат кальция	1,5
Масло нафтенового основания	39,5

Масляный концентрат сульфоната кальция разбавляют половиной от всего расходуемого минерального масла и к этому раствору при перемешивании добавляют стеарат кальция. К образующейся пастообразной мыльно-масляной смеси постепенно приливают 15%-ный водный раствор ацетата кальция. После образования эмульсии, напоминающей молоко, ее для обезвоживания подогревают. Когда температура достигает примерно 140°, подогрев прекращают и в котел добавляют остаток масла. Перемешивание смазки продолжают до снижения температуры до 65°, после чего консистентную смазку сливают из котла. Полученная таким образом консистентная смазка имеет хорошую механическую стабильность. Ее пенетрация после перемешивания равняется 285, а температура каплепадения 220—230°. В состав консистентных смазок могут входить комплексные мыла, образованные кальциевыми мылами с солями нескольких различных кислот. Так, Мак-Леннан описывает одну смазку, в состав которой входят животный жир, уксусная кислота и избыток извести, причем часть извести нейтрализуется двуокисью углерода. Таким образом, в этой консистентной смазке одновременно присутствуют ацетат и карбонат кальция.

Известна и другая смазка, при изготовлении которой для нейтрализации извести используются гликолевая кислота и двуокись углерода.

Уорс и сотрудники [88, 89] указывают на комплексные кальциевые консистентные смазки, в которых для получения двуокиси углерода используется мочевина. Использование комплексного мыла, в состав которого входит углекислый кальций, позволило получить смазку с маслянистой текстурой и хорошими низкотемпературными свойствами. Для повышения температуры плавления в эту смазку рекомендуют вводить также ацетат кальция.

Могут быть получены консистентные смазки, содержащие комплексные мыла двух металлов. Одна из таких смазок, по данным Уорса и сотрудников [88, 89], была получена при введении в обычную масленочную консистентную смазку, загущенную 18% кальциевого мыла (16,7 *кг*), гидрата окиси стронция (0,66 *кг*) и мочевины (0,15 *кг*) Смесь выдерживают при 165° в течение 2 час. и после охлаждения до 105° к ней приливают ацетат стронция (0,43 *кг*), растворенный в воде (1 *кг*). В результате подогрева всех компонентов до 175° и последующего охлаждения при перемешивании получается гладкая, прозрачная смазка. Имеются также сведения о кальциево-бариевой консистентной смазке на комплексных мылах, содержащей соли уксусной и угольной кислот. Эта смазка имеет гладкую маслянистую текстуру. Эксплуатационные свойства двух последних смазок не описаны. Это не позволяет сделать выводы о целесообразности применения смешанных комплексных мыл для изготовления консистентных смазок. Те же авторы [88] сообщают более подробные сведения о кальциевонатриевой консистентной смазке на комплексных мылах. В состав этой смазки входят следующие компоненты (в *г*).

Животный жир	450
Мочевина	24,3
Уксусная кислота (крепость 80%)	34
Окись кальция	51,5
Гидроокись натрия	42
Масло SAE 30 нафтенового основания (индекс вязкости 30)	1200

Животный жир смешивают с маслом (225 *г*). К смеси добавляют окись кальция (в виде известкового молока). После завершения омыления (за счет подогрева смеси при перемешивании) мыльную основу охлаждают и разбавляют маслом (225 *г*). К охлажденной мыльной основе добавляют гидроокись натрия (в виде водного раствора) и мочевину. Полученную смесь выдерживают при температуре 150—175° в течение 45 мин. После охлаждения до 95° для нейтрализации несвязанной гидроокиси натрия в котелок приливают уксусную кислоту. Полученная таким образом консистентная смазка имеет температуру плавления 135°.

Шотт и Армстронг [72] описывают активированную (противозадирную) консистентную смазку, загущенную смесью комплексных мыл с преобладанием кальциевого мыла. Для получения этой смазки в автоклав загружают животный жир (625 частей), глицерин (110 частей), канделильский воск (90 частей), олеиновую кислоту (330 частей), известь (270 частей), уксусную кислоту (180 частей), воду (150 частей), свинцовый глет (173 части), разведенный в 130 *л* масла, и масло (1300 частей). После выдерживания смеси этих компонентов в течение 2 час. при 150° под давлением 4 $кГ/см^2$ содержимое автоклава перегружают в открытый котел, где при 150° смесь обезвоживается. Затем в котел добавляют осерненное спермацетовое масло (500 частей) и смазку охлаждают до 80°. В некоторых случаях для снижения консистенции к смазке добавляют необходимое количество масла.

Такие консистентные смазки отличаются превосходной стабильностью при хранении и высокой механической стабильностью. Поскольку эти смазки выдерживают испытание на машине трения Тим-

кен при нагрузке 25 *кГ*, они, очевидно, могут с успехом применяться в узлах трения прокатных станов. Для приготовления подобных смазок могут использоваться также гидроокиси некоторых других щелочноземельных металлов и другие низкомолекулярные одноосновные кислоты.

Мак Гроган [30] в качестве комплексообразующего агента при изготовлении кальциевых консистентных смазок применял свинцовые мыла алифатических монокарбоновых кислот, содержащих не более 8 углеродных атомов на молекулу. Нормальные кальциевые мыла диспергируют примерно в четверти от всего используемого количества минерального масла, подогретого до 120°. К мыльно-масляной основе добавляют концентрированный раствор ацетата свинца. Температуру мыльной основы поддерживают на уровне 120° до окончания ее обезвоживания. После введения остатка масла консистентную смазку перед расфасовкой охлаждают до 40°. Рекомендуемая концентрация кальциевых мыл 10—30%, а ацетата свинца 1—10%. Температура каплепадения таких смазок изменяется в пределах от 150 до 260°. Их применение наиболее целесообразно при повышенных температурах и в тех случаях, когда смазываемые детали при работе соприкасаются с водой.

Колфенбах и сотрудники [26] предлагают использовать в качестве загустителей консистентных смазок комплексные мыла, приготовленные путем обработки нефтяных сульфонатов щелочно-земельных металлов, в том числе, конечно, сульфонатов кальция, уксуснокислыми солями кальция и свинца. В другом случае [27] эти же исследователи рекомендуют применять смеси нефтяных сульфонатов щелочно-земельных металлов, как растворимых, так и не растворимых в масле, и щелочно-земельных солей низкомолекулярных алифатических карбоновых кислот. Конкретные примеры рецептур кальциевых смазок этого типа не приводятся.

Очевидно, что наиболее часто и эффективно в качестве комплексообразующих агентов при производстве смазок, рассматриваемых в этом разделе, используют соли уксусной кислоты. Однако некоторые исследователи считают целесообразным использовать для этих целей и другие соединения. Так, Морвею [45] удалось при взаимодействии акрилонитрила с гидроокисью лития получить акрилат лития, который может быть использован для получения комплексных мыл при производстве кальциевых смазок. Это соединение смешивают с жирными кислотами, минеральным маслом и известью. Полученную смесь подогревают до 170°, разбавляют маслом и охлаждают. Консистентная смазка, получаемая по этому методу, стабильна по отношению к кипящей воде. Ее температура каплепадения превышает 150°.

Спроул и сотрудники [79] применяли для загущения смазочных масел комплексные соединения: кальциевые мыла оксикислот — уксусно- или борнокислые соли кальция. Рецептура и некоторые свойства трех консистентных смазок этого типа представлены в табл. 89.

Из таблицы видно, что использование в качестве комплексообразующего агента ацетата кальция позволяет значительно повысить температуру каплепадения кальциевых консистентных смазок.

Применение бората кальция не повышает температуру каплепадения смазки, однако улучшает ее работоспособность при высоких температурах.

Кинг и сотрудники [23] добавляли к кальциевым мылам смеси стеариновой или 12-оксистеариновой кислот и обезвоженного касторового масла, кальциевые соли молочной или гидракриловой кислот. Рецептуры и некоторые свойства опытных образцов консистентных смазок, полученных ими, представлены в табл. 90. Следует указать, что эти смазки хорошо выдерживают испытания в подшипниках колес по стандартному методу при температуре 95°; имеют хорошую водоупорность, о чем свидетельствует сохранение 55% смазки при испытании ее в течение 30 мин. при 65° в погруженном в воду однорядном шарикоподшипнике, вращающемся со скоростью 800—900 *об/мин*.

Таблица 89

Кальциевые смазки на комплексных мылах [79]

Показатели	Образцы смазок		
	III	IV	V
Компоненты смазки, % вес.			
Масло SAE 20 ($\nu_{37,8°} = 65$ *сст*), индекс вязкости 40	78	77,5	81,2
12-оксистеариновая кислота	11	—	12
9-10-ди-оксистеариновая кислота	—	11	—
Уксусная кислота	4	4	—
Борная кислота	—	—	2,5
Известь	4	3,5	3,8
Канделильский воск	4	4	—
Фенил-α-нафтиламин	1	—	0,5
Свойства смазки			
Содержание щелочей или кислот, %	Нейтральная	0,3 кислот	0,12 щелочей
Пенетрация после перемешивания	278	240	295
Пенетрация после разрушения при скорости сдвига 2500 сек.$^{-1}$:			
3 000-кратное разрушение	308	—	—
10 000-кратное разрушение	—	—	320
Температура каплепадения, °С	>250	150	140
Отделение масла при 105° за 100 час., %	3,7	—	10,8
Вязкость при скорости сдвига 100 сек$^{-1}$, стоксы:			
при 25°	170	—	120
» 95°	30	—	38
» 105°	27	—	35
» 120°	17	—	40
» 135°	7	—	4,2
» 150°	7	—	—
Водоупорность при 65° (количество воды, поглощаемой 100 *г* смазки), *см*^{3}	25	—	8

Таблица 90

Кальциевые смазки на комплексных мылах [23]

Показатели	Образцы смазок					
	I	II	III	IV	V	VI
Компоненты, %						
Стеариновая кислота	13,6	0	0	3,55	3,7	0
12-оксистеариновая кислота	0	20	2,4	0	0	3,1
Обезвоженное касторовое масло	0	0	2,4	3,55	3,7	3,1
Молочная кислота (концентрация 80%)	6,8	10	2,4	3,55	0	3,1
Гидракриловая кислота	0	0	0	0	4,0	0
Гидроабиетиновый спирт	2,75	4,0	0,8	0	0	1,0
Известь	5,4	7,8	1,95	3,05	3,2	2,2
Фенил-α-нафтиламин	0,5	0,5	0,5	0,5	0	0,5
Масло:						
$\nu_{37,8°} = 70$ *сст* [1]	70,95	57,7	89,55	0	0	0
$\nu_{37,8°} = 32$ *сст* [2]	0	0	0	85,8	85,4	87
Свойства смазок						
Пенетрация после перемешивания	265	260	290	285	255	325
Пенетрация после 10 000-кратного разрушения при скорости сдвига 2500 сек.$^{-1}$	250	320	—	290	—	350
Отделение масла за 100 час. при 105°, сетчатый конус 28 меш, %	Отсутствие	4,8	—	0,6	—	2,9
Температура каплепадения, °С	230	220	200	230	—	175
Содержание загустителя, % вес.	21,1	31,5	7,5	11	11,9	9,7

[1] Индекс вязкости 45.
[2] Индекс вязкости 85, за исключением образца VI, приготовленного на масле с индексом вязкости 45.

Литиевые смазки на комплексных мылах

Мак Леннан предложил способ изготовления литиевой консистентной смазки [31], загущенной комплексными мылами. Животный жир (65,8 *кг*), гидрат окиси лития (13,6 *кг*) и масло (45,3 *кг*) загружают в котел и нагревают до 100°, что ускоряет омыление жира и способствует частичному удалению воды. При перемешивании, облегчающем контакт реакционной смеси с воздухом, содержимое котла подогревают до 205—290° и выдерживают при этой температуре в течение 5 час. После охлаждения до 150° мыльную основу разбавляют 180 *кг* масла. Затем смазку охлаждают до 40°, подвергают механической обработке и сливают в тару. Готовая консистентная смазка содержит 24% мыла, 0,4% свободной щелочи; ее пенетрация 190, температура каплепадения 190°.

Другую литиевую смазку Мак Леннан [31] получал по следующей технологии. Стеариновую кислоту (980 *г*), спермацетовое масло (3940 *г*) и парафинистый газойль (5000 *г*) смешивали в котле, оборудованном паровой рубашкой, после чего туда же добавляли суспензию моногидрата гидроокиси лития (1130 *г*) в газойле (1060 *г*). После завершения омыления (при 150°) мыльную основу охлаждали до 95° и добавляли к ней уксусную кислоту (780 *г*). После повышения температуры до 150° в котел заливали остаток газойля (10000 *г*), смазку охлаждали до комнатной температуры и протирали через сито 200 меш.

Готовая консистентная смазка имеет гладкую, маслянистую прозрачную текстуру. Отличительная особенность этой смазки заключается в том, что она загустевает при нагревании до 95—150° и вновь размягчается при охлаждении до комнатной температуры. Пенетрация консистентной смазки, полученной по этому способу, при 25° равна 370, а при 120° равна 250. После охлаждения смазки до 25° ее пенетрация вновь повышается до 360.

Консистентные смазки, содержащие литиевые мыла жирных кислот и ацетат лития, были рассмотрены Фрезером [14]. Рецептура одной из них (в *г*) приведена ниже.

Жирные кислоты гидрированного рыбьего жира (титр 54)	150
Пальмовое масло	25
Нафтеновые кислоты	25
Уксусная кислота	40
Маловязкое масло из нефтей побережья Мексиканского залива ($\nu_{37,8°}$ = 20,7 *сст*)	700
Гидроокись лития (в виде водного раствора)	80
Красное масло из нефтей побережья Мексиканского залива, ($\nu_{37,8°}$ = 450 *сст*)	800

Технология производства этой смазки не описана. Аналогичные натриевые консистентные смазки после охлаждения на противнях направляют на перетирку.

Приготовленная по приведенной выше рецептуре гладкая, непрозрачная консистентная смазка имеет пенетрацию после перемешивания 322 и температуру плавления 215°. Для определения механической стабильности эта смазка была испытана в роликовом приборе Шелл. Микропенетрация смазки до разрушения равна 160, а после разрушения 175. Консистентные смазки этого типа растворяются в кипящей воде.

Рекомендации по содержанию в смазках различных компонентов приводятся в работе Фрезера [14]. Наиболее целесообразно использовать для получения нормальных литиевых мыл жирные кислоты. Смазки, приготовленные на таких мылах, имеют более высокую консистенцию и лучший внешний вид, чем смазки, загущенные мылами, полученными при омылении жиров или их смесей с жирными кислотами.

Консистентная смазка, содержащая литиевые мыла предельных жирных кислот и ацетат лития, при хранении размягчается и выделяет масло.

При добавке в смазку от 0,05 до 4% свободных жирных кислот коллоидная стабильность ее повышается. Для предотвращения размягчения в эти смазки можно вводить нафтенаты лития (от 3 до 7%). Рекомендуемая концентрация ацетата лития 5—7%.

Смазка, полученная на литиевых мылах высокомолекулярных жирных кислот и литиевой соли этоксипропионовой кислоты, имеет хорошие низкотемпературные свойства. Молярные соотношения литиевых мыл и солей в комплексных мылах, используемых для загущения этой смазки, должны быть близкими к 1 : 1. Для загущения синтетических смазочных жидкостей используют также и такие комплексные мыла, в состав которых входят некоторые другие низкомолекулярные оксикислоты.

Уорс и сотрудники [88] описывают литиевые консистентные смазки, в которых комплексообразующим агентом является углекислый литий, полученный при взаимодействии мочевины с избытком гидроокиси лития. Рецептура (в частях) и некоторые свойства этих консистентных смазок приведены в табл. 91.

Таблица 91

Литиевые смазки на комплексных мылах [89]

Показатели	Образцы смазок			
	A	B	C	D
Компоненты (в частях)				
Жирные кислоты животного жира	2240	2240	2240	400
Олеиновая кислота	574	574	574	—
Животный жир	—	—	—	4200
Уксусная кислота (крепость 80%)	—	—	300	—
Гидрат окиси лития	536	750	920	1300
Мочевина	75	225	225	100
Масло SAE 30, индекс вязкости 35	28 000	26 500	22 000	29 400
Свойства смазок				
Пенетрация после перемешивания	293	286	440	270
Температура каплепадения, °С	180	180	—	—

Особенность производства таких консистентных смазок заключается в необходимости нейтрализации жирных кислот до введения мочевины или (в одном случае) ее смеси с уксусной кислотой. После обезвоживания мыльной основы при температуре 150—175° ее разбавляют остатком масла. Смазку охлаждают в варочном котле.

Фрезер [14] указывает, что температура каплепадения литиевых консистентных смазок может быть повышена в результате введения ацетата лития. Целесообразность применения в качестве комплексообразующего агента в подобных консистентных смазках углекислого лития не доказана. Ввиду того, что при нейтрализации низкомолекулярных органических кислот расходуется большое количество гидрата окиси лития, производство литиевых консистентных смазок на комплексных мылах является экономически выгодным лишь в том случае, если при этом их качество существенно улучшается.

Морвей и сотрудники [55] установили возможность получения смазок с высокой механической и коллоидной стабильностью при небольших затратах литиевого мыла. Они приводят следующую рецептуру смазки (в %).

Акрилонитрил	0,65
Уксусная кислота	0,5
Ксилилстеариновая кислота	0,5
Жирные кислоты гидрированного рыбьего жира	4,5
Моногидрат гидроокиси лития	1,4
Масло сернокислотной очистки из нефтей побережья Мексиканского залива ($\nu_{98,9°}$=9 *сст*)	91,95
Фенил-α-нафтиламин	0,5

Содержание свободной щелочи в этой консистентной смазке равно 0,08%, температура каплепадения 190°, пенетрация до перемешивания 260 и пенетрация после 100 000-кратного перемешивания в мешалке с перфорированной пластинкой, имеющей отверстия диаметром 1,59 *мм*, 347.

Мур и сотрудники [41] указывают также, что механическая стабильность консистентных смазок, загущенных литиевыми мылами жирных кислот, может быть улучшена за счет добавки небольшого количества литиевых мыл жирных оксикислот, в которых гидроксильная и карбоксильная группы отстоят друг от друга не далее чем на 9 углеродных атомов. При испытании в роликовом приборе Шелл смазок, загущенных 6% литиевых мыл, были получены следующие результаты. Консистентная смазка, не содержавшая модификаторов структуры, разрушается в течение 100 час.; смазка, содержавшая литиевую соль молочной кислоты (0,1%), — за 500 час. При введении литиевых солей 4-кетовалериановой или γ-оксивалериановой кислот (0,1%) смазки выдерживают испытание соответственно в течение более 500 и более 1000 час. Во время производства названных выше смазок температура не должна превышать 210° в связи с тем, что при этой температуре начинается разложение оксикислот.

Магниевые смазки на комплексных мылах

Мак Леннан [34] указывает на ряд преимуществ консистентных смазок, полученных загущением масел комплексными магниевыми мылами. Такие смазки имеют высокую температуру плавления и исключительную термическую стабильность. Отмечается хорошая водоупорность этих смазок, не распадающихся даже в кипящей воде.

Комплексные магниевые мыла могут использоваться для загущения вязких масел как парафинового, так и нафтенового оснований. Консистентная смазка этого типа была получена при загущении масла SAE 50 с индексом вязкости 100. Жирные кислоты животного жира (100 *г*) смешивают с маслом (50 *г*) и нагревают до 80°; к смеси приливают уксусную кислоту (21,5 *г*) и добавляют гидроокись магния (21 *г*) в виде водной суспензии. При перемешивании температуру смеси повышают до 205°, после чего смазке дают остыть. В результате перемешивания на холоду консистентная смазка приобретает гладкую мазеобразную текстуру.

В другом случае жирные кислоты животного жира (100 *г*), глицерин (10 *г*), гидроокись магния (19,8 *г*) и воду (100 *г*) после смешения подогревают до 205°. При этой температуре смесь выдерживают в течение 4 час., что необходимо для связывания свободной гидроокиси магния. При смешении 100 *г* полученной мыльной основы с 400 *г* масла (температура перемешивания 205°) и последующем охлаждении при непрерывном перемешивании может быть получена консистентная смазка с гладкой маслянистой текстурой.

Уорс и сотрудники [88] получили магниевую консистентную смазку, в состав которой входит животный жир (14 частей), жирные кислоты животного жира (14 частей), мочевина (3 части), гидроокись магния (6,1 части) и масло SAE 30 селективной очистки из западных нефтей с индексом вязкости 90 (110 частей). Технологический процесс производства подобных смазок включает операции гидратации и обезвоживания. Готовая консистентная смазка имеет гладкую текстуру.

По данным Ноулса и сотрудников [25], при загущении смазочного масла стеаратом магния (1 часть) и магниевой солью алкенилянтарной кислоты (2 части) можно получить консистентную смазку. Указанные соединения агрегируются, образуя линейные полимеры, состоящие из четырех молекул магниевой соли и двух молекул стеарата магния. Образование полимера было подтверждено путем определения молекулярного веса загустителя.

Для производства консистентной смазки в котел последовательно загружают 2 *кг* воды, 10 *кг* масла SAE 20 парафинового основания, 1658 *г*

ангидридов алкенилянтарных кислот с длиной цепи $C_{10} - C_{12}$, суспензию 518 *г* гидроокиси магния в 4 *кг* воды и 881 *г* стеариновой кислоты тройного прессования. При непрерывном перемешивании температуру в котле в течение часа повышают до 95° и поддерживают на уровне 95—105° в течение 6 час. За это время образование мыла завершается и мыльная основа загустевает. Мыльную основу в течение примерно 2 час. при перемешивании нагревают до 150° и выдерживают при температуре несколько выше 150° в течение еще часа. Когда мыльная основа будет почти полностью обезвожена и приобретет цвет амбры, выключают подогрев котла. На следующее утро содержимое котла при перемешивании быстро (за 2,5 часа) нагревают до 240°. При температуре структурообразования (230—245°) в смазку вводят масло (13,6 *кг*). В момент начала структурообразования нагрев прекращают и смазку при непрерывном перемешивании охлаждают до 200°. На этой стадии, которая занимает около 4 час., смесь приобретает гладкую, блестящую текстуру и темно-коричневый цвет. При перемешивании смазка остывает примерно до 30°. При этой температуре из котла сливают 13,6 *кг* консистентной смазки. К остатку смазки в котле добавляют суспензию дифениламина (70 *г*) в масле (0,45 *кг*).

Консистентная смазка, содержащая антиокислительную присадку, имеет температуру каплепадения 210°, пенетрацию до перемешивания 195 и пенетрацию после перемешивания 307. Эта смазка с успехом применяется в шариковых и роликовых подшипниках. В малогабаритных шарикоподшипниках смазка может применяться при температурах от 25 до 150°. В шарикоподшипниках больших размеров смазка остается работоспособной при температурах от 25 до 120°. При испытании смазки в роликовых подшипниках превосходные результаты получены при 25° и достаточно удовлетворительные в диапазоне температур от 25 до 120°.

Свинцовые смазки на комплексных мылах

В гл. 12 упоминалось о существовании комплексных свинцовых мыл, пригодных для получения консистентных смазок; здесь мы остановимся на этом вопросе более подробно.

Диггс и Кемпбелл [10] были, по-видимому, первыми исследователями, понимавшими, что при взаимодействии жира и свинцового глета образуются необычные свинцовые мыла. Однако эти ученые не рассматривали детали производства консистентных смазок. Можно отметить, что при взаимодействии одного моля жира с тремя молями окиси свинца реакционная масса приобретает чрезвычайно густую консистенцию, и ее приходится разбавлять маслом парафинового основания.

Как видно из разд. 4 гл. 12, Свенсон [80] приготовил свинцовые мыла с повышенным содержанием свинца при обработке рыбьего жира избытком свинцового глета. Эти мыла применяются для получения полужидких смазок, используемых в узлах трения (шейки валков) прокатных станов.

Свенсон [81, 82] получал и другие комплексные свинцовые мыла, пригодные для производства консистентных смазок. Одна из подобных смазок [81] была загущена комплексным свинцовым мылом, полученным при взаимодействии трех молей свинцового глета с одним молем омыляемого масла. Комплексное мыло дополнительно обрабатывают гидроокисью натрия.

В одном случае мыльную основу, содержащую до 50% свинцового мыла, получали следующим образом. Маловязкое масло (5 частей) смешивают со свинцовым глетом (12 частей) в котле, оборудованном паровой рубашкой, до образования гладкой пасты. Затем в котел добавляют минеральное масло (22 части) и жир американских сельдей (15 частей). Продолжая перемешивание, повышают температуру в котле до 150—160° и поддерживают ее на этом уровне в течение 4 час. Готовая мыльная основа может быть использована для приготовления консистентных смазок.

Например, для получения свинцово-натриевой консистентной смазки в котел, оборудованный огневым подогревом, загружают эту мыльную основу (31,8 части), разбавленную равным количеством масла, и нагревают мыльно-масляную смесь до 70—95°. При этой температуре в котел вводят гидроокись натрия (3 части) и, поддерживая температуру на уровне 95—105°, добиваются образования густой массы, после чего температуру постепенно повышают до 205°. Полученная таким образом смазка отличается высокой термической стабильностью.

Некоторые смазки, содержащие комплексные свинцово-натриевые мыла, используют для смазки зубчатых передач и рессор. Комплексные свинцово-натриевые мыла *целесообразно применять* с целью приготовления смазочных материалов для шестеренчатых передач, тросов, цапф и шеек валков, работающих при повышенных температурах. В состав таких смазок входят рассмотренные выше комплексные мыла, глицераты металлов, натриевые мыла нефтяных сульфоновых кислот и газовая сажа.

Примерная рецептура таких смазок (в *кг*).

технический жир	3,9
натриевые мыла сульфоновых кислот, растворимых в нефтепродуктах	1,1
сухая каустическая сода	1,1
свинцовый глет	3,2
газовая сажа	2,7
нефтяное масло	33,7

Технический жир, натриевые мыла и от 10 до 20% масла загружают в смеситель. Туда же добавляют газовую сажу и после образования гладкой пасты — еще от 5 до 10% масла. Температуру смеси повышают до 70—80° и к ней добавляют каустическую соду. Температуру поддерживают на уровне 80—95° до загустевания реакционной массы, после чего в смеситель вводят свинцовый глет и температуру медленно повышают примерно до 260°. Получаемую при этой температуре однородную смесь разбавляют остатком нефтяного масла. При этом смазка остывает до 150—165°. После окончания замешивания масла смазку сливают в тару.

Близкая по составу к только что описанной смазка содержит натриево-свинцовые мыла (15%); глицерат натрия (1,8%); натриевые мыла сульфоновых кислот, растворимых в нефтепродуктах (2,5%); газовую сажу (6%); свинцовый глет (0,5%); свободную щелочь и нефтяное масло (74,2%). Смазка имеет гладкую, тягучую и липкую текстуру. Вместе с тем она достаточно волокниста, что способствует ее лучшему прилипанию к поверхности зубьев шестерен при вращении. Консистенция смазки при перемешивании не изменяется. Смазка отличается высокой стабильностью по отношению к горячей воде.

Натриевые смазки на комплексных мылах

По-видимому, многие исследователи, используя комплексные натриевые мыла для загущения минеральных масел, не подозревают об этом. Например, в большинстве случаев в присутствии избытка щелочи при температурах варки выше 205° частичное окисление жира приводит к образованию комплексных мыл.

Кауфман [22] в результате предварительного окисления жиров сумел получить натриевую консистентную смазку с пониженным содержанием загустителя. Джоли [21] использовал для получения натриевых смазок смесь окисленных и свежих жиров. В этом случае, по-видимому, образуются комплексные мыла.

Более высокие температуры плавления натриевых консистентных смазок, изготовляемых при 230°, по сравнению со смазками, изготовляемыми при 150°, о чем свидетельствует Мусселман [62а], несомненно, обусловливаются образованием комплексных мыл.

При производстве консистентных смазок в Германии в годы второй мировой войны к натриевым смазкам, полученным на базе синтетических кислот, для улучшения их водоупорности добавляли 2% бензоата кальция. Такая добавка слабо сказывается на температуре плавления смазки, равной примерно 200°. Дозировка бензоата кальция зависит от состава применяемых жирных кислот.

Мак Леннан [31] на основании изучения изменения жировых материалов при их нагреве в присутствии избытка гидроокиси натрия предложил свой метод производства консистентных смазок на комплексных натриевых мылах. В котел, оборудованный паровым обогревом и мешалкой, загружают животный жир (90,7 *кг*), 50%-ный раствор гидроокиси натрия (45,4 *кг*) и пенсильванское масло (90,7 *кг*). Эквивалентное соотношение гидроокиси натрия и животного жира равняется 1,8 : 1. Для ускорения омыления жира и частичного обезвоживания мыльной основы смесь компонентов нагревают до 135°. После образования мыла температуру повышают до 230—260° и поддерживают на этом уровне в течение 4 час. В результате окисления мыльной основы свободно циркулирующим в котле воздухом содержание свободной щелочи в ней снижается с 4,85 до 1,07%.

Приблизительно 75 частей окисленной мыльной основы разбавляют 125 частями масла ($\nu_{37,8°} = 130$ *сст*, индекс вязкости 25). Смазку при перемешивании охлаждают до 165°, а затем дают ей остыть до комнатной температуры. Получаемая при этом гладкая прозрачная консистентная смазка содержит 20% мыла и 0,4% свободной гидроокиси натрия. Пенетрация консистентной смазки равняется 248, а температура каплепадения превышает 205°. Образец смазки после хранения в течение 6 месяцев при комнатной температуре не выделил масла.

Можно отметить, что температура, необходимая для проведения процесса окисления (230—260°), не может быть достигнута в котле с паровым обогревом (без применения перегретого пара). На большинстве варочных установок поэтому используют котлы с огневым обогревом.

Фрезер [14] предлагает использовать при изготовлении консистентных смазок в качестве загущающих агентов смесь нормальных натриевых мыл, ацетата и нафтената натрия. Натриевые консистентные смазки, содержащие такие загустители, имеют высокую температуру плавления, хорошую коллоидную и механическую стабильность.

Способ приготовления одной из таких консистентных смазок заключается в следующем. В варочный котел загружают 850 *г* жирных кислот рыбьего жира с титром от 50 до 53, 50 *г* нафтеновых кислот и 1200 *г* масла из нефтей побережья Мексиканского залива. Температуру в котле повышают до расплавления кислот. Затем в котел заливают последовательно растворы 124 *г* гидроокиси натрия и 400 *г* ацетата натрия в воде (иногда вместо ацетата натрия в котел вводят уксусную кислоту и соответствующее количество гидроокиси натрия). Реакционную смесь постепенно разбавляют 1400 *г* маловязкого масла и 3800 *г* вязкого красного масла из нефтей побережья Мексиканского залива. После введения масла температуру в котле медленно повышают до 200°. Расплавленную смазку сливают на противни слоем 10 *см*.

Перед перетиркой смазку 12 час. выдерживают при комнатной температуре. При охлаждении консистентной смазки в тонком слое (6,5 *мм*) она приобретает более плотную консистенцию. При разрушении смазки в течение 142 час. в роликовом приборе Шелл ее микропенетрация увеличивается от 128 до 145. Микропенетрация обычных натриевых консистентных смазок после такого разрушения в роликовом приборе превышает 200.

Из табл. 92 видно, что нафтенат натрия в консистентных смазках играет роль модификатора структуры. При его добавлении в смазки, загущенные натриевыми мылами и ацетатом натрия, их пенетрация значительно

Таблица 92

Влияние нафтената натрия на характеристики натриевых смазок на комплексных мылах [14]

Показатели	Образцы смазок		
	1	2	3
Общее содержание загустителя, %	17,5	15,8	15,8
В том числе:			
ацетат натрия, %	5,3	4,0	4,0
нафтенат натрия, %	Отсутствие	0,55	0,92
Температура плавления, °С	Чрезмерно мягкая	218	221
Содержание свободных жирных кислот, %	0,07	0,25	0,30
Пенетрация после перемешивания	Чрезмерно мягкая	264	240

понижается. Концентрация нафтената натрия может изменяться в пределах от 0,5 до 15%.

Введение в натриевые консистентные смазки ацетата натрия существенно улучшает их коллоидную стабильность, что хорошо иллюстрируется данными, обобщенными в табл. 93. Оптимальная концентрация ацетата натрия 5—7%.

Таблица 93

Влияние ацетата натрия на характеристики натриевых смазок на комплексных мылах [14]

Показатели	Образцы смазок			
	1	2	3	4
Общее содержание загустителя, %	15,2	15,9	16,7	17,7
В том числе:				
ацетат натрия, %	3,0	3,9	4,76	5,9
нафтенат натрия, %	0,9	0,9	0,9	0,9
Содержание свободных щелочей, %	0,33	0,48	0,35	0,35
Температура плавления, °С	225	220	225	230
Пенетрация после перемешивания	164	176	190	190
Коллоидная стабильность	Очень плохая		Плохая	Удовлетворительная

Приведенные данные о влиянии ацетата и нафтената натрия характерны для натриевых консистентных смазок, содержащих свободную щелочь.

В консистентных смазках, содержащих комплексный загуститель (натриевое мыло — ацетат натрия — нафтенат натрия), свободные жирные кислоты улучшают коллоидную стабильность. Уменьшение содержания ацетата натрия приводит к снижению пенетрации (табл. 94).

При частичной замене уксуснокислого натрия на виннокислый натрий температура плавления консистентной смазки не изменилась и осталась равной 220°; при полной замене его молочной кислотой температура плавления смазки понизилась до 165°.

Фрезер [14] утверждает, что использование глицеридов жирных кислот при производстве натриевых консистентных смазок на комплексных мылах нежелательно. В случае отсутствия глицерина или присут-

Таблица 94

Влияние ацетата натрия на характеристики смазок на комплексных мылах [14]

Показатели	Образцы смазок				
	1	2	3	4	5
Общее содержание загустителя, %	17,4	16,9	16,3	15,3	14,3
В том числе:					
ацетат натрия, %	5,8	5,2	4,6	3,95	2,7
нафтенат натрия, %	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
Содержание свободных жирных кислот, %	0,19	0,17	0,38	0,36	0,22
Температура плавления, °С	205	211	211	238	206
Пенетрация после перемешивания	300	270	260	225	220
Коллоидная стабильность	Хорошая				

ствия его в незначительных количествах могут быть получены более плотные смазки. Он указывает также, что консистентные смазки, полученные на комплексных натриевых мылах, растворимы в кипящей воде.

Морвей [42] установил, что добавка к жировым материалам, применяемым при производстве натриевых консистентных смазок, небольшого количества непредельных низкомолекулярных одноосновных кислот улуч-

Таблица 95

Консистентные смазки, загущенные комплексными соединениями натриевое мыло — акрилат натрия [42]

Показатели	Образцы смазок			
	A	B	C	D
Компоненты, %				
Акриловая кислота	2,0	2,0	2,0	—
Жирные кислоты гидрированного рыбьего жира	8,0	8,0	8,0	10,0
Олеиновая кислота	2,0	2,0	2,0	2,0
Гидроокись натрия	2,8	2,5	2,3	2,0
Фенил-α-нафтиламин	0,5	0,5	0,5	0,5
Масло ($\nu_{37,8°} = 110$ *сст*)	84,7	85	85,2	85,5
Свойства смазки				
Текстура	Гладкая			Зернистая
Пенетрация до перемешивания	209	170	226	197
Пенетрация после 60-кратного перемешивания	205	194	260	208
Пенетрация после 100 000-кратного перемешивания в мешалке, оборудованной пластинкой с пятью отверстиями	192	320	250	—
Температура каплепадения, °С	230	200	205	185
Отделение масла при хранении	Отсутствие			—
Отделение масла за 50 час. при 100°, %	4,2	4,5	15,5	—
Отделение масла при испытании в ступице колеса автомашины «Форд» за 6 час. при 100°, %	Отсутствие		25	—
Время снижения давления в бомбе прибора Норма-Гофман на 0,35 *кГ/см²*, часы	190	296	36	—
Испытание на вымываемость водой по методу Военно-морского флота, %:				
потеря смазки при 25°	5	7	0	—
» » » 40°	10	20	5	—

шает качество смазок. При этом повышается температура плавления, механическая и химическая стабильность смазок, а также улучшаются некоторые другие их свойства. Наибольший эффект дает применение акриловой кислоты.

Для приготовления такой консистентной смазки в котел, оборудованный огневым подогревом, загружают жирные кислоты и примерно одну треть минерального масла. Температуру смеси повышают до 65°. После расплавления жирных кислот в котел добавляют акриловую кислоту, а затем гидроокись натрия (в виде 30%-ного водного раствора). При непрерывном перемешивании температуру повышают до 105° и поддерживают на этом уровне до окончания обезвоживания. Затем в котел понемногу добавляют остаток масла, одновременно повышая температуру до 150°. После введения масла температуру в котле повышают до 260° и прекращают нагрев. Смазке перед сливом из котла дают остыть примерно до 95°.

Ряд рецептур, а также некоторые свойства подобных консистентных смазок приведены в табл. 95.

Для сравнения в табл. 95 приведена характеристика консистентной смазки, не содержащей акриловой кислоты.

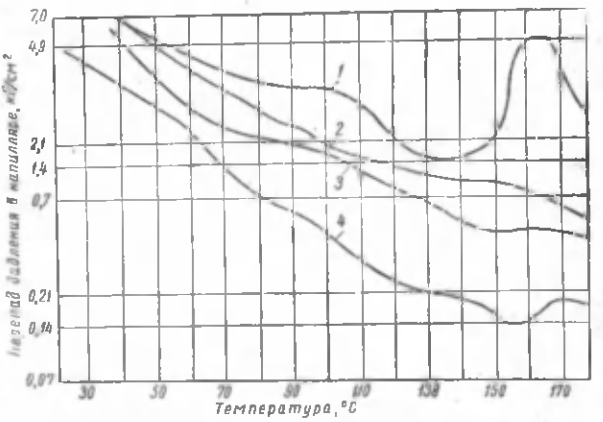


Рис. 126. Вязкостно-температурные характеристики натриевых смазок [42].

1 — товарная смазка (не содержащая акриловой кислоты);
2 — смазка, содержащая акриловую кислоту (0,30% NaOH);
3 — смазка, содержащая акриловую кислоту (0,08% NaOH);
4 — смазка, содержащая акриловую кислоту (0,45% олеиновой кислоты).

Некоторые консистентные смазки при повышенных температурах приобретают каучукоподобную структуру, их вязкость увеличивается. Такие изменения, безусловно, вредно влияют на эксплуатационные свойства смазок. Представленные на рис. 126 вязкостно-температурные кривые показывают, что по термической стабильности консистентные смазки, содержащие акриловую кислоту, превосходят высококачественную консистентную смазку другого типа.

В патенте Морвея [42] указывается, что наряду с гидроокисью натрия и акриловой кислотой для производства консистентных смазок могут использоваться и другие компоненты. В то же время конкретные рецептуры консистентных смазок, приготовляемых на другом сырье, отсутствуют. В одном случае указано, что взамен акриловой кислоты может быть использован акрилонитрил. Это соединение во время варки смазки, по-видимому, гидролизуется с образованием акриловой кислоты.

Морвей и Даниэлс [47] установили, что температура плавления натриевых смазок при добавлении к ним от 2 до 3% натриевых солей гликолевой и молочной кислот повышается. Температура варки этих смазок равняется 260°.

Баткоск [6] разработал высокотемпературную консистентную смазку для шарикоподшипников, содержащую в основном натриевые мыла жирных кислот с иодным числом от 60 до 170. После окончания омыления жиров температуру мыльной основы для полимеризации мыл непредельных жирных кислот повышают до 260—280°. Возможность образования при такой высокой температуре каких-либо комплексных мыл не исследовалась, однако одна из смазок этого типа содержит ацетат кальция.

В связи с этим Баткоск замечает: «Введение небольших количеств кальциевых мыл уксусной кислоты или других жирных кислот с длиной цепи до C_4 приводит к значительным изменениям структуры смазки». В качестве компонента некоторых консистентных смазок этого типа применялась также себациновая кислота.

По сообщению Морвея и Янга [62], при загущении минеральных масел щелочными мылами высших жирных кислот (3—20%) и металлическими солями гетероциклических карбоновых кислот пятичленного цикла (2—15%) может быть получена консистентная смазка с высокой температурой плавления. В качестве гетероциклической кислоты используют фуранкарбоновую или тиофен-α-карбоновую кислоту. Конкретные рецептуры смазок этого типа относятся лишь к смазкам на натриевых мылах. Консистентные смазки, загущенные такими комплексными мылами, пригодны для применения в подшипниках качения, их температуры каплепадения превышают 260°.

Морвей и Колфенбах [48] установили, что при обработке циклических альдегидов (фурфурол) щелочами, например, гидроокисью натрия образуются соли циклических карбоновых кислот и соответствующие спирты. Эти соединения могут быть использованы для приготовления консистентных смазок. Тепло, выделяющееся при реакции Каниццаро, может способствовать полимеризации спирта или его частичному испарению. Полимерные соединения, присутствующие в консистентной смазке, могут улучшать их качество. Реакцию альдегида со щелочью желательно проводить в углеводородной среде. Углеводороды впоследствии могут быть отогнаны от комплексного мыла или использованы в качестве жидкой фазы консистентной смазки.

При загущении смазочных масел смесью (5 ÷ 50%) щелочных солей фуранкарбоновой кислоты и щелочных мыл высших жирных кислот могут быть получены консистентные смазки. Молярное соотношение загустителей, используемых при изготовлении этих смазок, изменяется в пределах от 1 : 4 до 4 : 1. Оптимальное отношение равно 1 : 1. При производстве таких смазок натриевую соль фуранкарбоновой кислоты смешивают с жировыми материалами, а затем с гидроокисью натрия. В дальнейшем процесс производства близок к обычной схеме приготовления консистентных смазок. Соль фуранкарбоновой кислоты получают из фурфурола. Для получения солей фуранкарбоновой кислоты по реакции Каниццаро могут быть использованы также отходы селективной очистки минеральных масел (вода, содержащая фурфурол) [44]. При обработке высококонцентрированных водных растворов фурфурола могут быть получены смеси, содержащие от 2 до 20% натриевых солей фуранкарбоновой кислоты. Эти смеси могут быть использованы в качестве комплексообразующих агентов при производстве натриевых смазок на комплексных мылах.

Позже Морвей и сотрудники [53] установили, что фуроат натрия может быть приготовлен и после нейтрализации высших жирных кислот. В этом случае для получения консистентных смазок смешивают в равных количествах жирные кислоты гидрированного рыбьего жира и смазочное масло. К смеси добавляют гидроокись натрия. После нейтрализации жирных кислот к мыльной основе приливают раствор, содержащий около двух третей всего необходимого для приготовления смазки фурфурола. Путем нагрева из реакционной смеси отгоняют воду и фурфуриловый спирт. При температуре 135—165° мыльную основу разбавляют остатком масла. Пенетрация готовой консистентной смазки равна 335, однако после гомогенизации смазки ее пенетрация уменьшается до 200.

В другом случае [40] получение фуроата натрия и нейтрализацию жирных кислот проводят в среде смазочного масла с высоким содержанием ароматических углеводородов. Для разбавления мыльной основы используют маловязкое легкоиспаряющееся масло парафинового основания.

Морвей и сотрудники [58] применяли фуроат натрия в качестве комплексообразующего агента для обработки натриевых мыл серусодержащих высокомолекулярных жирных кислот как в чистом виде, так и в смеси с другими натриевыми мылами. Для загущения минеральных масел использовали также комплексные соединения натриевых мыл кислород- и серусодержащих кислот с фуроатом натрия. Соответствующие кислоты могут быть получены при переработке оксоспиртов [59].

Реакция Каниццаро может применяться для превращения различных альдегидов под действием едкого натра или кали в кислоты и их соли. Морвей и сотрудники [51] использовали эту реакцию при производстве противозадирных консистентных смазок, в состав которых входят продукты превращения α-тиофенальдегида. Это соединение (10 частей) обрабатывают гидроокисью натрия (3,18 части) в масляной среде (10 частей). Затем в реакционный сосуд добавляют жирные кислоты гидрированного рыбьего жира (15 частей) и гидроокись натрия (10 частей). При нагревании до 205° полученную смесь медленно разбавляют минеральным маслом (59,82 части); в это же время к смазке добавляют фенил-α-нафтиламин (1 часть) и сливают ее для охлаждения на противни. После гомогенизации на холоду смазка приобретает гладкую текстуру. Температура каплепадения ее превышает 260°. Несмотря на хорошие противозадирные свойства, выявленные при испытании смазки на четырехшариковой машине трения Шелл, она в течение 24 час. не вызывает потемнения медной пластинки.

Эти же исследователи указывают [50], что при получении комплексных соединений фуроат натрия — натриевые мыла температура реакции на последней стадии должна достигать 205—245°. Близкий по составу загуститель для смазочных масел может быть приготовлен на базе натриевого мыла таллового масла (5—20%, считая на смазку) и натриевых солей таких кислот, как фуранкарбоновая, бензойная или тиофенкарбоновая (2—10%) [49].

Для получения комплексообразующих солей могут использоваться также и другие кислоты. Морвей и сотрудники [62] предлагают применять для этих целей низкомолекулярные циклоалифатические и замещенные алициклические карбоновые кислоты (например, циклопропановую, циклобутановую и циклопентановую). Температура каплепадения смазки, полученной загущением минерального масла (73 части) натриевыми мылами циклопентановой кислоты (6 частей) и натриевыми мылами жирных кислот гидрированного рыбьего жира (15 частей), равна 195°, а ее пенетрация после перемешивания 220.

Для получения солей, дающих комплексные соединения с нормальными мылами [52], рекомендуют также α-кетоалифатические кислоты. В состав одной из таких смазок входит 4% пировиноградной кислоты, по 8,5% олеиновой кислоты и гидрированного рыбьего жира, 5,4% гидроокиси натрия, 1% фенил-α-нафтиламина и 72,6% масла. Эта смазка имеет коротковолокнистую текстуру. Ее температура каплепадения равна 220°, а пенетрация после перемешивания 240.

Подробные указания о наиболее целесообразном режиме охлаждения натриевых консистентных смазок на комплексных мылах отсутствуют. Все же во многих случаях отмечается, что отдельные смазки этого типа следует охлаждать на противнях. Для получения полужидкой консистентной смазки, затвердевающей при деформировании, Морвей [43] рекомендует перемешивать мыльно-масляную смесь при охлаждении ее до 95°. Молярное соотношение солей акриловой или уксусной кислот и натриевых мыл высокомолекулярных жирных кислот в этой смазке превышает 1 : 2.

Морвей и сотрудники [56] установили, что для получения комплексных мыл высокомолекулярных жирных кислот можно с успехом применять такие комплексообразующие соединения, как продукты реакции акролеина, димера акролеина или их смеси с гидратами окисей некоторых

металлов (кальция, бария, лития или стронция). Наилучшие результаты получаются при применении гидроокиси натрия. Возможно использование смесей гидроокисей металлов.

Для загущения смазочных масел используют от 3 до 30% мыл главным образом предельных высокомолекулярных кислот и от 2 до 20% продуктов реакции гидрата окиси металла с акролеином или его димером. Молярное соотношение мыла и производных акролеина должно быть близким к единице. Для приготовления рассмотренных смазок может быть использован один из двух описываемых ниже способов.

Необходимое количество акролеина или его димера, содержащего ингибитор полимеризации, смешивают со смазочным маслом. К этой смеси при перемешивании добавляют крепкий раствор гидрата окиси металла. Расход щелочи может составлять от 2,5 до 5% вес., считая на акролеин. Иногда в котелок загружают избыточное количество щелочи (избыток необходим для последующего омыления жировых материалов). Реакция между акролеином и щелочью сопровождается повышением температуры. После окончания реакции в котелок загружают жирные кислоты и, если требуется, дополнительное количество щелочи. Для обезвоживания температуру мыльной основы повышают до 120—135°, разбавляют ее остатком смазочного масла и вновь повышают температуру до 245—260°. После полного растворения в масле всех компонентов смазку охлаждают обычными способами.

Второй способ приготовления этих высокотемпературных консистентных смазок основан на смешении всего мыла и комплексообразующих агентов с половиной смазочного масла. Температуру смеси повышают до 105—135° и разбавляют ее остатком смазочного масла. Затем смазку нагревают до 245—260° и охлаждают до комнатной температуры обычными способами. Применение готовых мыл позволяет упростить технологическую схему описанных выше процессов производства.

В состав одной из рассматриваемых здесь смазок входит акролеин (7,6%), гидроокись натрия (5%), жирные кислоты гидрированного рыбьего жира (11,5%), фенил-α-нафтиламин (1%), минеральное масло (74,9%). Горячую смазку охлаждают при перемешивании в котле. Пенетрация этой смазки после 60-кратного перемешивания в обычной мешалке равна 220, а после 100 000-кратного перемешивания в мешалке с узкими отверстиями 243. Температура каплепадения смазки составляет 240°; содержание свободных щелочей, считая на гидроокись натрия, 0,36%.

Для изготовления другой смазки вместо акролеина был использован димер акролеина. Кроме того, в смазку было введено 4,5% гидроокиси натрия. Эта консистентная смазка имела пенетрацию 180. После 60 000-кратного перемешивания в мешалке, снабженной пластинкой с узкими отверстиями, ее пенетрация увеличилась до 310. Температура каплепадения смазки превышает 260°.

При производстве консистентных смазок этого типа могут применяться минеральные масла, значительно различающиеся по вязкости, а также синтетические смазочные жидкости.

Как было установлено [54], при приготовлении комплексообразующего агента — натриевой соли акриловой кислоты — взамен кислоты можно использовать эфиры акриловой кислоты, например, метиловый эфир. Поскольку акриловая кислота весьма ядовита, а сложные эфиры по отношению к коже безвредны, применение последних более целесообразно. Учитывая склонность сложных эфиров к гидролизу, в процессе производства смазки целесообразно вводить в них ингибиторы полимеризации. Для этой цели могут применяться гидрохинон, тимол, фенилнафтиламин, полиалкилфенолы или ароматические амины. Концентрация этих присадок изменяется в пределах от 0,1 до 2%.

Рикетс [69] рекомендует применять для изготовления консистентных смазок натриевую соль ароматической кислоты, редко используемую

в этих случаях. В состав предлагаемой им смазки входит вязкое минеральное масло, натриевое мыло и небольшое количество салицилата натрия.

К низкомолекулярным кислотам, применяемым для получения комплексных натриевых или бариевых мыл, относятся тиоэфирные кислоты (этилтиогликолевая или этилмеркаптопропионовая). Соли таких кислот могут использоваться в качестве комплексобразующих агентов в чистом виде или в смеси с ацетатом натрия. Смазка [60], содержащая 6% этилтиогликолевой кислоты, 15% жирных кислот гидрированного рыбьего жира, 4,4% гидроокиси натрия и 73,6% минерального масла, имеет коротковолокнистую текстуру. Температура плавления смазки 195°, а пенетрация после 60-кратного перемешивания 330. Важно отметить, что после 100 000-кратного перемешивания смазки в мешалке, оборудованной пластинкой с отверстиями диаметром 1,59 *мм*, ее пенетрация изменилась всего на 5 единиц.

Мак Леод [38] рекомендует термически обратимую консистентную смазку на комплексных мылах. В состав такой смазки входят 2,8% карбоната гуанидина, 8,7% натриевого мыла нефтяных сульфоновых кислот, растворимых в нефтепродуктах, и 89,5% углеводородного масла. Температура каплепадения смазки 145°, пенетрация после перемешивания 240.

Многие из только что рассмотренных консистентных смазок согласно опубликованным данным могут содержать смеси мыл или солей различных металлов. Например, в смазке, разработанной Морвеем с сотрудниками [55], в качестве высокоэффективного загустителя используют различные мыла ксилилстеариновой кислоты. Кроме того, смазка может содержать литиевые или натриевые мыла жирных кислот гидрированного рыбьего жира, литиевые или натриевые мыла уксусной кислоты, литиевые или натриевые соли акриловой кислоты. Однако в большинстве случаев натриевые консистентные смазки на комплексных мылах не содержат мыл или солей других оснований.

О'Галлоран [65] установил, что смешанные натриево-бариевые мыла высокомолекулярных жирных кислот и натриевые соли низкомолекулярных органических кислот не могут быть диспергированы непосредственно в смазочном масле с высоким индексом вязкости. Он же предложил метод холодного изготовления смазок на этих загустителях, основанный на смешении двух готовых консистентных смазок при комнатной температуре с помощью гомогенизатора или перетирочной установки.

Первая из смешиваемых консистентных смазок загущается смесью натриевых и бариевых мыл, диспергированных в смазочном масле с индексом вязкости выше 75. Концентрация смешанного мыльного загустителя изменяется в пределах от 5 до 20%. Оптимальное соотношение натриевых и бариевых мыл в смазке равно 18 : 1.

Вторая консистентная смазка была получена загущением минерального масла смесью натриевых мыл высокомолекулярных жирных кислот и натриевых солей низкомолекулярных органических кислот (предпочтительно фуранкарбоновой кислоты). Натриевые мыла и соли обычно вводят в смазку в равных количествах, хотя возможно использование смазок с преобладающим содержанием натриевых мыл.

Содержание первой из двух рассмотренных смазок при их смешении на холоду может составлять 50—95%. Ниже описана технология приготовления консистентных смазок и методика их смешения. Натриево-бариевую смазку получают посредством диспергирования смеси натриевого (15,6%) и бариевого (0,9%) мыл, приготовленных на жирных кислотах гидрированного рыбьего жира, в минеральном масле (индекс вязкости 92, $v_{98,9^\circ} = 4{,}6$ *сст*). Смазка приготовлена обычным способом путем нагревания смеси компонентов примерно до 205° и последующего охлаждения смазки до комнатной температуры. Охлажденную смазку подвергают механической обработке.

Для получения второй смазки раствор фурфурола (10%), по-видимому, в смазочном масле обрабатывают гидроокисью натрия для получения фуроата натрия. К этой смеси добавляют натриевые мыла жирных кислот гидрированного рыбьего жира (15%). Полученную смесь всех компонентов смазки при перемешивании подогревают примерно до 205°. После этого смазку охлаждают на противнях и подвергают на холоду механической обработке. Для получения консистентной смазки применяют масло вязкостью 2,6 *сст* при 98,9° и с индексом вязкости 60.

Смесь первой (75%) и второй (25%) смазок закладывают в мешалку от пенетрометра, оборудованную перфорированной пластинкой с 325 отверстиями размером 1,59 *мм*. После 5000-кратного перемешивания образуется темная прозрачная консистентная смазка с приятным внешним видом. Пенетрация смазки после 60-кратного перемешивания равна 228, а после 60 000-кратного перемешивания в мешалке, оборудованной пластинкой с узкими отверстиями, 286. Температура каплепадения смазки 205°. При испытании на водоупорность при 25° по методике, описанной в государственной спецификации AN-G-5a, потери смазки не наблюдается. При оценке коллоидной стабильности смазки в течение 50 час. при температуре 100° выделилось всего 1,7% масла. Давление кислорода при испытании на окисление в приборе Норма-Гофман падает на 0,35 *кГ/см²* более чем за 500 час. Свойства смазки при —40° (испытание на сопротивление вращению подшипника качения) удовлетворительные. Смазка в течение 675 час. обеспечивала работу быстроходных подшипников при температуре 120° и скорости вращения 10 000 *об/мин*.

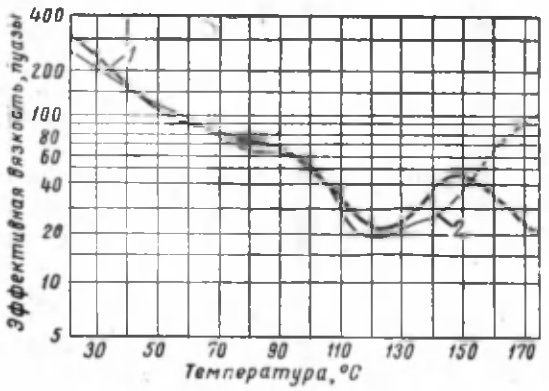


Рис. 127. Вязкостно-температурные характеристики натриево-бариевых смазок на комплексных мылах (скорость деформации 100 $сек^{-1}$).

1 — натриево-бариевая смазка; *2* — смесь натриево-бариевой смазки и натриевой смазки на комплексных мылах (25%).

Для оценки структурных изменений в смазках был использован вискозиметрический метод, основанный на измерении напряжений сдвига, соответствующих постоянной скорости деформации смазки при ее течении в капилляре. При испытании натриево-бариевой консистентной смазки оказалось, что напряжение сдвига, а следовательно, и вязкость смазки при температурах выше 150° постепенно уменьшается. В то же время в случае смеси консистентных смазок напряжение сдвига примерно при 150° резко возрастает. Такая аномалия вязкостных свойств указывает на нерастворимость комплексных мыл в масле с высоким индексом вязкости при температурах выше 150°. Результаты оценки вязкостных свойств смазок представлены на рис. 127. Полученные данные подтверждают целесообразность холодного приготовления консистентных смазок на смешанных комплексных мылах.

Имеются сведения о том [65], что первая смазка может быть загущена натриево-стронциевыми мылами. В состав второй смазки могут входить натриевые соли других низкомолекулярных органических кислот, например, уксусной или акриловой.

Шепар [73] разработал рецептуру консистентной смазки на комплексных мылах, отличающейся высокой механической стабильностью. Для ее приготовления минеральное масло загущают натриевыми мылами неф-

тяных сульфоновых кислот (5—25%) и ацетатом кальция (2—10%). Для получения натриевых мыл используют два типа сульфоновых кислот различного молекулярного веса (от 350 до 380 и от 420 до 500).

Стронциевые смазки на комплексных мылах

Наряду со стронциевыми консистентными смазками, загущенными основными мылами, известны смазки, в состав которых входят комплексные стронциевые мыла.

Мак Леннан [33] описывает следующий способ производства консистентной смазки на комплексном стронциевом мыле. Смесь 109 *г* хлопкового масла (приблизительно 0,38 эквивалента), 16 *г* спермацетового масла (0,04 эквивалента), 60 *г* масла SAE 60 нафтенового основания и 102 *г* водного раствора гидрата окиси стронция (46,4 *г* гидроокиси стронция или 0,76 эквивалента) выдерживают при температуре 100—150° до прекращения бурной реакции. Затем полученную мыльную основу разбавляют 250 *г* того же масла и выдерживают в течение примерно 12 час. при температуре 260°. За это время практически вся свободная щелочь нейтрализуется. В заключение в смазку вводят еще 466 *г* масла и охлаждают ее до комнатной температуры.

Готовая консистентная смазка имеет гладкую текстуру и темный цвет. Ее пенетрация после перемешивания равна 229, а температура каплепадения превышает 205°. В смазке содержится 17,1% основного мыла, в состав которого входит 13,9% нормального стронциевого мыла, 2,2% карбоната стронция и 1% стронциевых солей низкомолекулярных органических кислот.

Мак Леннаном [33] была получена также другая стронциевая консистентная смазка. В этом случае к смеси жирных кислот животного жира и масла (по 50 *г*), подогретой до 80°, добавляют уксусную кислоту (10,7 *г*) и вслед за этим гидрат окиси стронция (48 *г*). При перемешивании и нагревании реакционной смеси, что способствует ускорению образования мыла и частичному испарению воды, в варочный котелок постепенно заливают масло (150 *г*). После достижения температуры 230° смазку охлаждают до комнатной температуры. При перемешивании на холоду она приобретает гладкую текстуру. Температура плавления смазки превышает 205°.

При производстве консистентной смазки аналогичного состава, но с уменьшенным вдвое содержанием уксусной кислоты через нее при максимальной температуре варки продувают углекислый газ. Эта консистентная смазка имеет температуру плавления 240° и пенетрацию 298.

В некоторых случаях при производстве консистентных смазок этого типа уксусная кислота может заменяться гликолевой или частично щавелевой кислотами. В качестве низкомолекулярных кислот наряду с другими компонентами иногда применяют пропионовую кислоту.

Колфенбах и О'Галлоран установили [26], что для улучшения свойств консистентных смазок, загущенных щелочно-земельными мылами сульфоновых кислот, в них целесообразно вводить смесь ацетатов кальция и свинца. В состав консистентных смазок эти авторы вводили от 5 до 20% кальциевых, бариевых или стронциевых (предпочтительно стронциевых) мыл сульфоновых кислот молекулярного веса от 300 до 600, 2,5—7,5% ацетата кальция и 2,5—7,5% ацетата свинца. Получаемые почти прозрачные смазки обладают хорошими противозадирными свойствами и успешно выдерживают испытание на машине ВЕС (разд. 17 гл. 21). Попытка введения в смазку ацетата свинца без добавки ацетата кальция приводит к образованию смолистого осадка, выпадающего из масла.

Колфенбах и О'Галлоран [27] установили возможность получения противозадирной консистентной смазки при загущении масла сульфо-

натами стронция с добавкой ацетата кальция и кальциевых солей этансульфоновой кислоты. Ниже приводится состав этой смазки (в %).

Сульфонат стронция	10
Ацетат кальция, безводный	5
Этансульфоновая кислота	3,5
Гашеная известь	1,5
Масло кислотной очистки из нефтей побережья Мексиканского залива ($\nu_{98,9°}=9$ *сст*)	85

Этансульфоновую кислоту растворяют в двойном количестве (по весу) воды и нейтрализуют гашеной известью. После завершения реакции нейтрализации в реакционный сосуд приливают нейтральный раствор сульфоната стронция в масле. Полученную смесь перемешивают при температуре 80—95° до полного растворения твердых частиц. Затем туда же добавляют ацетат кальция в виде 20%-ного водного раствора и содержимое сосуда при перемешивании медленно нагревают до 150°. Обезвоженную смазку охлаждают до комнатной температуры без перемешивания, после чего гомогенизируют для придания ей гладкой текстуры.

В состав смазок только что описанного типа может входить от 5 до 20% щелочно-земельных мыл сульфоновых кислот молекулярного веса от 300 до 600, щелочно-земельные мыла алкилсульфоновых кислот молекулярного веса от 96 до 166 и 2,5—7,5% щелочно-земельных солей алифатических карбоновых кислот, содержащих от одного до четырех углеродных атомов на молекулу.

По данным О' Галлорана [63, 64], при загущении смазочных масел растворимыми в масле сульфонатами металлов (5—20%) с добавкой от 0,5 до 15% не растворимых в масле солей металлов относительно низкомолекулярных органических кислот и от 0,1 до 5% модификаторов структуры могут быть получены консистентные смазки с улучшенными эксплуатационными свойствами.

Для производства таких смазок наиболее целесообразно использовать кальциевые и стронциевые мыла сульфоновых кислот молекулярного веса более 400 и кальциевые соли алифатических кислот с длиной цепи от C_1 до C_4 (особенно ацетат кальция).

Эффективными модификаторами структуры для рассматриваемых консистентных смазок являются полностью этерифицированные алифатические многоосновные спирты с длиной цепи от C_2 до C_{10} (предпочтительно C_2—C_6). Для этерификации спиртов используют жирные кислоты с длиной цепи C_{12}—C_{24} (предпочтительно C_{18}—C_{22}). Наиболее эффективным модификатором структуры является триолеат сорбита. Могут применяться также подобные более доступные соединения, например, сложные эфиры этиленгликоля или пропиленгликоля, содержащиеся в талловом масле. Некоторые естественные жиры также могут быть использованы в качестве модификаторов структуры этих смазок.

Консистентная смазка, в состав которой входит 10% нефтяных сульфоновых кислот молекулярного веса 450, 10% ацетата кальция, 2% триолеата сорбита, 0,5% фенил-α-нафтиламина и масло вязкостью 9 *сст* при 98,9°, превосходит по качеству обычные натриево-кальциевые смазки.

Эта консистентная смазка имеет пенетрацию после перемешивания 274, температуру каплепадения выше 260°, удовлетворительно выдерживает испытание на машине ВЕС (разд. 17 гл. 21). Потери смазки при испытании на вымываемость водой составляют 20%. При испытании окисляемости смазки в приборе Норма-Гофман падение давления на 0,35 *кГ/см*^{2} происходит в течение 246 час. Эта смазка удовлетворительно работает в подшипниках ступиц колес при 105°.

Следует указать, что при диспергировании сульфонатов стронция (10%) и ацетата кальция (10%) в минеральном масле без введения триолеата сорбита (модификатор структуры) образуется чрезмерно твердый продукт, который не может быть переработан в пластичную смазку.

Уорс и сотрудники [89] получили стронциевую консистентную смазку, в состав которой входит нормальное стронциевое мыло, получаемое при омылении животного жира и нейтрализации жирных кислот животного жира в присутствии уксусной кислоты (которая также нейтрализуется) гидратом окиси стронция. Избыток гидроокиси стронция нейтрализуют мочевиной; при этом образуется карбонат стронция, также входящий в состав смазки. Полученная таким образом консистентная смазка на комплексных стронциевых мылах имеет гладкую текстуру.

11. СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ СМАЗОК НА КОМПЛЕКСНЫХ МЫЛАХ

Загущая масла комплексными мылами, можно получить консистентные смазки, обладающие более высокими температурами размягчения, чем аналогичные смазки на нормальных мылах. Имеется много консистентных смазок на комплексных мылах, которые предназначены для механизмов, работающих в условиях высоких температур. Например, консистентные смазки в подшипниках колес некоторых автомобилей работают при температурах, достигающих 120 или даже 130°.

Амотт и Мак Леннан [1] указывают, что для многих систем комплексные мыла — масло характерно отсутствие определенной температуры плавления или наличие каких-либо резких изменений вязкости при изменении температуры.

Соли низкомолекулярных кислот, применяемые в качестве модификаторов структуры нормальных мыл, имеют то преимущество перед обычными модификаторами (вода, спирты и т. п.), что они не испаряются при высоких температурах. Благодаря этому некоторые специальные консистентные смазки на комплексных мылах являются обратимыми. После расплавления и охлаждения они сохраняют свою структуру.

Многие консистентные смазки на комплексных мылах, в состав которых входят соли низкомолекулярных кислот, обладают хорошей механической стабильностью. Частично это может объясняться строением волокон, образующих структурный каркас смазки, однако не следует упускать из виду, что многие смазки на комплексных мылах, например, товарные бариевые консистентные смазки, отличаются от обычных смазок повышенным содержанием мыла.

Введение комплексообразующих агентов часто улучшает водоупорность натриевых смазок.

Известны консистентные смазки на комплексных мылах, отличающиеся чрезвычайно высокой антиокислительной стабильностью. Одной из причин этого является отсутствие в их составе глицерина. Антиокислительные свойства смазочного масла, а также введение специальных присадок сказываются на антиокислительной стабильности рассматриваемых смазок, так же как в случае консистентных смазок, загущенных нормальными мылами.

Отмеченные положительные особенности эксплуатационных свойств позволяют применять некоторые из консистентных смазок на комплексных мылах в качестве многофункциональных смазочных материалов. Бариевые консистентные смазки на комплексных мылах были, очевидно, первыми многофункциональными смазками, получившими практическое применение.

Все случаи применения консистентных смазок на комплексных мыльных загустителях, содержащих соли низкомолекулярных кислот, очевидно, не могут быть рассмотрены. Укажем лишь, что эти смазки с успехом используют в узлах трения автомобилей, сельскохозяйственных машин и индустриальных механизмов. Для иллюстрации широкого распространения консистентных смазок на комплексных мылах можно указать, что 80% выпуска всех консистентных смазок на заводах одной крупной нефтяной фирмы приходится на эти смазки.

Консистентные смазки на комплексных мылах не всегда можно смешивать с нормальными мыльными смазками или другими сортами смазок на комплексных мылах. Например, О'Галлоран [65] утверждает, что при смешении комплексной натриевой консистентной смазки, содержащей фуроат натрия, с кальциевыми или литиевыми консистентными смазками образуется жидкая масса. Этот факт имеет особо важное значение при дозаправке узлов трения новой консистентной смазкой.

12. АНАЛИЗ СМАЗОК НА КОМПЛЕКСНЫХ МЫЛАХ

Консистентные смазки на комплексных мылах применяются в течение короткого времени, поэтому методы анализа их еще не стандартизованы. Вопрос о стандартизации этих методов рассматривается в настоящее время в ASTM.

Стандартный метод анализа консистентных смазок ASTM D 128-47 позволяет установить содержание в них лишь нормальных мыл. Все же большинство лабораторий использует этот метод.

При точном анализе консистентных смазок на комплексных мылах по методу ASTM D 128-47 суммарное содержание отдельных анализируемых компонентов не достигает 100 %. В случае определения содержания металлов или их окисей полученные результаты не будут соответствовать результатам определения содержания жирных кислот (считая на нормальные металлические мыла).

Для лучшего контроля в одной из аналитических лабораторий определяют молярное содержание как жирных кислот, так и катионов металлов, присутствующих в комплексных смазках.

13. БУДУЩЕЕ СМАЗОК НА КОМПЛЕКСНЫХ МЫЛАХ

Применение комплексных мыл для загущения консистентных смазок имеет очень небольшую историю. Проблема использования смазок на комплексных мылах рассматривалась в работах Диггса и Кемпбелла [10], Отта и сотрудников [66, 67], Кармикаэла и Хейна [7], однако в то время отсутствовали широкие познания в этой области, которыми мы располагаем в настоящее время благодаря исследованиям Мак Леннана [31, 32].

Изучение комплексных мыл важно не только с точки зрения производства консистентных смазок, оно имеет также значение и в случае применения мыл для других целей, например, в качестве присадок к смазочным маслам для двигателей внутреннего сгорания, в смазочно-охлаждающих жидкостях для резания металлов или в антикоррозионных смазках. Однако применение комплексных мыл в этих случаях не будет рассматриваться в настоящей работе. Размах работ в области консистентных смазок на комплексных мылах, результаты которых в значительной части еще не опубликованы, может быть охарактеризован тем, что в течение последних 5 лет в США было взято около 40 патентов, относящихся к смазкам этого типа.

Не следует забывать о том, что стоимость консистентных смазок на комплексных мылах обычно выше, чем смазок, загущенных нормальными мылами. Технология их производства часто сложнее, чем технология производства обычных консистентных смазок. Амотт и Мак Леннан [1] указывают на возможность образования комплексных мыл, которые настолько слабо растворимы в маслах, что это делает их непригодными для получения консистентных смазок.

Все же можно ожидать, что увеличение производства консистентных смазок в США в следующие несколько лет будет сопровождаться расширением применения в качестве загустителей комплексных мыл.

ЛИТЕРАТУРА

1. Amott Earl and McLennan L. W. Inst. Spokesman, **14**, No. 12, 7, 1951.
2. Anon., Chem. Eng., dec. 1945, p. 184.
3. Auld S. J. M., Davies H. M. and Ellis E. G. Proc. 3rd World Petroleum Congr., vol. 7, 355, 1951.
4. Birdsall D. H. and Farrington B. B. J. Phys. and Colloid Chem., **52**, 1415, 1948.
5. Boner C. J., Ind. Eng. Chem., **29**, 59, 1932.
6. Butcosk Richard A. U. S. Pat. 2495651, jan. 24, 1950.
7. Carmichael Emmett S. and Hain George M. U. S. Pat. 2197263, apr. 16, 1940.
8. Carmichael Emmett S. and Armstrong Eldon L. U. S. Pat. 2564561, aug. 14, 1951.
9. Dean W. K., Inst. Spokesman, **15**, No. 6, 12, 1951.
10. Diggs S. H. and Campbell F. S. Ind. Eng. Chem., **20**, 828—9, 1928; U. S. Pat. 1839984.
11. Eigenberger E., Fette und Seifen, **49**, 505—8, 1942.
12. Elliott Stanley B. The Alkaline Earth and Heavy Metal Soaps, p. 131. New York, Reinhold Publishing Corp., 1946.
13. Fraser Harold M. U. S. Pat. 2380960, aug. 7, 1945.
14. Fraser Harold M. U. S. Pat. 2455892, dec. 7, 1948.
15. Gallay Wilfred and Puddington Ira E. Can. J. Research, 22B, 90, 1944.
16. Gallay Wilfred and Puddington Ira E. Can. J. Research, 22B, 155—60, 1944.
17. Gardner K. W., Mittleman R. and Corrin M. L., J. Phys. Chem., **49**, 417, 1945.
18. Gray V. R. and Alexander A. E. J. Phys. and Colloid Chem., **53**, 9, 1949.
19. Harkins W. D., Mittleman R. and Corrin M. L. J. Phys. and Colloid Chem., **53**, 1350, 1949.
20. Hotten Bruce W. U. S. Pat. 2599553, june 10, 1952.
21. Jolly Samuel Edward. U. S. Pat. 2188864, jan. 30, 1940.
22. Kaufman Gus. U. S. Pat. 1971750, aug. 28, 1934.
23. King Laurance F. and Pattenden Warren C. U. S. Pat. 2618599, nov. 18, 1952.
24. Klevens H. B., Chem. Rev., **47**, 1, 1950.
25. Knowles Edwin C., Eckert George W. and Puryear Oney P. U. S. Pat. 2528373, oct. 31, 1950.
26. Kolfenbach John J. and O'Halloran Rosemary. U. S. Pat. 2540533, feb. 6, 1951.
27. Ibid., 2540534, feb. 6, 1951.
28. Lawrence A. S. C. J. Inst. Petroleum Tech., 24, 207—20, 1938.
29. Ibid., Trans. Faraday Soc., **35**, 702—6, 1939.
30. McGrogan John F. U. S. Pat. 2457586, dec. 28, 1948.
31. McLennan Lester W. U. S. Pat. 2417428, march 18, 1947.
32. Ibid., 2417429, march 18, 1947.
33. Ibid., 2417430, march 18, 1947.
34. Ibid., 2417431, march 18, 1947.
35. Ibid., 2417432, march 18, 1947.
36. Ibid., 2417433, march 18, 1947.
37. Ibid., Inst. Spokesman, 8, No. 1, 1; No. 2, 2—4, 1944.
38. McLeod Gordon D. U. S. Pat. 2620301, dec. 2, 1952.
39. McKee James, U. S. Pat. 2116209, may 3, 1938.
40. McNulty George M. and Zimmer John C. U. S. Pat. 2433861, jan. 6, 1948.
41. Moore Robert J. and Saarni Walfrid. U. S. Pat. 2614076, oct. 14, 1952.
42. Morway Arnold J. U. S. Pat. 2468099, apr. 26, 1949.
43. Ibid., 2514286, july 4, 1950.
44. Ibid., 2516138, july 25, 1950.
45. Ibid., 2583435, jan. 22, 1952.
46. Ibid., 2610947, sept. 16, 1952.
47. Morway Arnold J. and Daniels Cloyce R. U. S. Pat. 2468098, apr. 26, 1949.
48. Morway Arnold J. and Kolfenbach John J. U. S. Pat. 2516137, July 25, 1950.
49. Ibid., 2576031, nov. 20, 1951.
50. Ibid., 2576033, nov. 20, 1951.
51. Ibid., 2581126, jan. 1, 1952.

52. Ibid., 2581127, jan. 1, 1952.
53. Ibid., 2599343, june 3, 1952.
54. Morway Arnold J., Leland Hollis L. and Duncan Gordon W. U. S. Pat. 2565981, aug. 28, 1951.
55. Morway Arnold J. and Mikeska Louis A. U. S. Pat. 2586693, feb. 19, 1952.
56. Morway Arnold J. and Mutuszak Alfred H. U. S. Pat. 2591586, apr. 1, 1952.
57. Morway Arnold J. and Smith Paul V. Jr., U. S. Pat. 2575286, nov. 13, 1951.
58. Ibid., 2612472, sept. 30, 1952.
59. Ibid., 2612473, sept. 30, 1952.
60. Ibid., 2618598, nov. 18, 1952.
61. Morway Arnold J. and Young David W. U. S. Pat. 2516136, july 25, 1950.
62. Ibid., 2576032, nov. 20, 1951.
62a. Musselman John M. Paper, NLGI Annual Meeting, 1950.
63. O'Halloran Rosemary. U. S. Pat. 2553422, may 15, 1951.
64. Ibid., 2562814, july 31, 1951.
65. Ibid., 2588279, march 4, 1952.
66. Ott Thomas F., Clarke Philip S. and VanMarter Claude H. U. S. Pat. 2033148, march 10, 1936.
67. Ibid., 2154383, apr. 11, 1939.
68. Rhodes and Wannamaker. Ind. Eng. Chem., 29, 702. 1937.
69. Ricketts Vernon L. U. S. Pat. 2182137; Canadian Pat. 386507, jan. 23, 1940.
70. Schiller Harold. U. S. Pat. 2389873, nov. 27, 1945.
71. Schott John E. and Armstrong Eldon L. U. S. Pat. 2513680, july 4, 1950.
72. Ibid., 2583394, jan. 22, 1952.
73. Shepare Wm. W. U. S. Pat. 2553423, may 15, 1951.
74. Sirianni Aurelio F. and Puddington Ira E. U. S. Pat. 2583607, jan. 29, 1952.
75. Smith Gerould H. and Ross Sydney. Oil and Soap, 23, 77, 1946.
76. Smith Gerould. J. Am. Oil Chemists Soc., 24, 353, 1947.
77. Sonneborn Sons, Inc., личное сообщение, aug. 20, 1952.
78. Sproule Lorne W. and Pattenden Warren C. U. S. Pat. 2535101, dec. 26, 1950.
79. Sproule Lorne W., King Laurence F. and Pattenden Warren C., U. S. Pat. 2607735, aug. 19, 1952.
80. Swenson Reuben A. U. S. Pat. 2292672, aug. 11, 1942.
81. Ibid., 2295189, sept. 8, 1942.
82. Ibid., 2349058, may 16, 1944.
83. Ibid., 2487080, nov. 8, 1949.
84. Ibid., 2487081, nov. 8, 1949.
85. Ibid., Inst. Spokesman, 14, No. 12, 24, 1951.
86. Vold M. J. and Vold R. D. J. Am. Oil Chemists Soc., 26, 509, 1949.
87. Whitney William B. U. S. Pat. 2545126, march 13, 1951.
88. Worth Harry J., Page William H. and Cook James F. U. S. Pat. 2595556, may 6, 1952.
89. Ibid., 2595557, may 6, 1952.
90. Zimmer John C. and Duncan Gordon W. U. S. Pat. 2444970. july 13, 1948.
91. Ibid., 2483800, oct. 4, 1949.

ГЛАВА 17

КОНСИСТЕНТНЫЕ СМАЗКИ НА НЕМЫЛЬНЫХ ЗАГУСТИТЕЛЯХ

1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Так как консистентные смазки на немыльных загустителях представляют собой новый тип смазок, интересно сопоставить их с обычными мыльными смазками. При этом следует иметь в виду следующие обстоятельства.

1. Многообразие составов и свойств как мыльных смазок, так и консистентных смазок на немыльных загустителях настолько велико, что здесь могут быть сделаны лишь самые общие заключения. В связи с этим будут рассматриваться только товарные продукты, получившие практическое распространение.

2. Улучшение качества смазок происходит настолько быстро, что отдельные недостатки, о которых мы будем говорить, могут быть в ближайшее время устранены.

3. Главная цель сопоставления новых консистентных смазок на немыльных загустителях и обычных мыльных смазок заключается в выявлении основных путей дальнейшего исследования и улучшения их качества.

4. *Жидкие масла и присадки, используемые для приготовления смазок* на немыльных загустителях, как правило, не отличаются от используемых при производстве мыльных смазок.

Сравнительная характеристика различных смазок приведена в табл. 96. Все рассматриваемые здесь смазки изготовлены на нефтяных маслах и имеют пенетрацию в пределах от 310 до 320.

В таблице не представлены смазки на органических загустителях, например, фталоцианиновые или содержащие производные мочевины, которые по высокотемпературным свойствам значительно лучше мыльных консистентных смазок. Органические загустители обладают высокой химической и термической стабильностью в широком диапазоне температур. Кроме того, они не катализируют процесс окисления смазочных жидкостей. Используя органические загустители, можно получить высококачественные консистентные смазки. Однако в ближайшее время эти смазки не могут конкурировать с мыльными смазками.

Наиболее широко применяются в настоящее время немыльные загустители неорганического происхождения, которым и будет уделено в этой книге основное внимание. К неорганическим загустителям, получившим практическое применение, относятся некоторые неорганические гели и продукты обработки глины. Краткая характеристика этих загустителей приведена ниже.

Несмотря на то, что в патентах указывается возможность применения для загущения смазочных жидкостей ряда неорганических гелей, промышленное применение пока получил только силикагель. Консистентные смазки, содержащие необработанные гели (силикагель), разрушаются под действием воды. Для улучшения водоупорности таких смазок силикагель подвергают специальной обработке, в результате чего на поверхности его частиц образуется защитный гидрофобный слой. Следует отметить,

Таблица 96

Характеристика смазок на мыльных и немыльных загустителях

Загуститель	Содержание загустителя, %	Зольность, %	Текстура	Пенетрация после			Отделение масла за 6 мес. при комнатной температуре, %	Максимальная рекомендуемая температура[2] применения, °С	Защитные свойства[3]	Уменьшение пенетрации через 15 дней после перемешивания, %	Срок службы
				60-кратного перемешивания	10000-кратного перемешивания	введения[1] воды и 100 000-кратного перемешивания					
Мыла											
Алюминиевые	8	0,7	Гладкая	320	380	400	2	80	Удовлетворительные	25	Короткий
Бариевые	15	4,2	Гладкая, маслянистая или волокнистая	315	350	345	1	175	Хорошие	5	Средний
Кальциевые	11	1,0	Гладкая	320	335	340	4	80	Удовлетворительные	14	Средний
Литиевые	9	0,23	Маслянистая	315	330	325	1	150	»	16	Средний или длительный
Натриевые[4]	12,5	1,3	Волокнистая	310	350	Разжижение	2	120	—	9	То же
Натриево-кальциевые	13	1,4	Слабоволокнистая	310	340	»	1	120	—	12	»
Стронциевые	17	4,0	Гладкая, маслянистая или волокнистая	310	315	325	Следы	205	Удовлетворительные	30	»
Немыльные загустители											
Силикагель	8,5	8,5	Гладкая	310	340	390	3	120	Плохие	21	Средний
Органические производные бентонитовой глины	7	4,7	»	310	340	375	3	120	»	26	»

[1] Смазка с добавкой 10% дистиллированной воды подвергалась 100 000-кратному перемешиванию в мешалке от пенетрометра.

[2] Указаны примерные значения.

[3] Натриевые и натриево-кальциевые консистентные смазки предотвращают коррозию лишь до тех пор, пока они сохраняются в подшипнике. В случае полного вымывания смазки из подшипника опасность коррозии резко возрастает.

[4] Длина волокон изменяется в широких пределах.

что загущающая способность силикагеля после обработки уменьшается. Водоупорность смазок, загущенных гидрофобизированным силикагелем, после их нагревания до 150° резко снижается. При эксплуатации смазок температурные воздействия (нагрев, охлаждение) могут способствовать изменению загущающей способности обработанного силикагеля и соответственно разжижению или уплотнению смазок.

Для получения загустителей на основе продуктов обработки глин чаще всего используется органофильный бентонит. Следует указать, что органические производные бентонита нестабильны при температурах выше 150° [92а]. Бентонитовыми загустителями, очевидно, масло связывается более прочно, чем в обычных мыльных смазках. Вследствие этого известны случаи, когда беговые дорожки подшипников качения, заполненных бентонитовыми смазками, оставались сухими. Бентонитовые смазки имеют меньшую приемистость к действию большинства присадок по сравнению с другими консистентными смазками. Причина этого, по-видимому, заключается в адсорбировании присадки на частицах загустителя.

При загущении смазочных масел как силикагелем, так и органическими производными бентонита образуются консистентные смазки, имеющие обычный внешний вид и удовлетворительную механическую и коллоидную стабильность. Размер твердых частиц этих загустителей настолько мал, что они, по-видимому, не вызывают повышенного износа смазываемых деталей.

Консистентные смазки на неорганических загустителях не имеют определенной температуры плавления. Однако это не имеет большого значения, поскольку 95% применяемых консистентных смазок никогда не подвергается действию температур выше 65°. В случае применения консистентных смазок, приготовленных на минеральных маслах, при температурах от 200° и выше будут происходить процессы интенсивного окисления и испарения масла. Легкие масла могут при этом полностью испариться из смазки, и в узле трения будет оставаться рыхлый остаток загустителя, неспособный обеспечивать нормальную работу механизма.

Цисман [95] указывает, что неорганические смазки могут применяться в ограниченном диапазоне температур. Применительно к гидрофобизированным силикагелю и бентониту он пишет: «Гидрофобные покрытия, существующие на частицах этих загустителей, по-видимому, окисляются при температурах около 120° или несколько выше. При этом смазки постепенно спекаются и уплотняются».

В заключение следует отметить, что производство неорганических консистентных смазок, содержащих указанные немыльные загустители, достигает значительных размеров.

Немыльные загустители, рассматриваемые в этой главе, существенно отличаются от наполнителей. В то же время их не следует смешивать с материалами, имеющими при комнатной температуре твердую или полужидкую консистенцию, но резко размягчающимися или расплавляющимися при повышении температуры, например, с парафинами.

В данной главе описаны два основных типа немыльных загустителей: органические и неорганические. Последние могут быть обработаны некоторыми органическими соединениями для придания им необходимых свойств. Подробная характеристика отдельных сортов загустителей будет связана с описанием основных типов химических соединений, используемых для загущения масел.

2. СТРУКТУРА СМАЗОК НА НЕМЫЛЬНЫХ ЗАГУСТИТЕЛЯХ

Размер частиц многих загустителей, получивших промышленное применение при производстве консистентных смазок, очень мал. В одном случае [58] было указано, что средние размеры частиц немыльного загустителя изменяются в пределах от 1 до 3 μ. Другой тщательно дисперги-

рованный загуститель не содержал частиц размерами больше 2μ [28]. В связи с небольшими размерами частиц немыльных загустителей интересно вспомнить некоторые выводы, сделанные в работах Бартелла [17]. Так, он утверждает: «Измельчение твердых частиц до коллоидных размеров приводит к увеличению площади их поверхности примерно в миллион раз и соответственному повышению свободной энергии их поверхности. Это указывает на большую поверхностную активность тонкодисперсных материалов». Далее, рассматривая механизм действия неорганических наполнителей, он говорит: «Ячейки разрушенной кристаллической решетки могут служить источником когезионных или адгезионных сил».

Финлейсон и Мак Карти [28] объясняют загущающий эффект органофильного бентонита следующим образом: «Смазочная жидкость адсорбируется в виде оболочки на пластинчатых кристаллах монтмориллонита, покрытых углеводородными цепями органических соединений, применяемых при обработке бентонита». При использовании для загущения смазочных масел коллоидального аттапульгита, обработанного поверхностно-активными агентами [5] и поступающего в продажу под наименованием «Пермагель», масло также, по-видимому, удерживается в смазке адсорбционными силами.

Связывание масла в структурной решетке смазок, образованной коллоидными частицами неорганического загустителя, в основном определяется адсорбционными силами. Некоторое значение здесь может иметь также и сила поверхностного натяжения жидкости.

Фаррингтон [27] на основании изучения микрофотографий структуры консистентных смазок, загущенных мылами, газовой сажей, силикагелем и органическими производными бентонита, пришел к выводу, что хотя большинство мыльных консистентных смазок имеет волокнистую структуру, однако для приготовления смазок могут использоваться загустители с иной формой частиц дисперсной фазы. На полученных Фаррингтоном микрофотографиях было отчетливо видно, что структурный каркас сажевых и силикагелевых смазок образован частицами шарообразной формы. Дисперсная фаза бентонитовых смазок образована скрученными и покоробленными частицами пластинчатой формы.

Частицы одного силикагелевого загустителя, известного под наименованием «тонкодисперсный силикагель PL» [41], состоят из шариков аморфной двуокиси кремния диаметром от 8 до 10 *ммк*. Эти шарики, сцепляясь друг с другом, образуют сетку с ячейками, имеющими размер около 2 μ относительно главной оси. В результате диспергирования загустителя растиранием в смазочной жидкости хрупкие агрегаты силикагелевых частиц разрушаются. Получаемые короткие нитеобразные ассоциации первичных частиц силикагеля образуют непрерывный структурный каркас смазки.

Консистентные смазки на неорганических загустителях в отличие от мыльно-масляных систем, очевидно, не подвержены фазовым изменениям при повышении температуры. Однако механизм действия температуры на подобные смазки изучен крайне недостаточно. Установлено [53], что смазочные масла, загущенные небольшим количеством (по-видимому, до 2%) тонкоизмельченного силикагеля, представляют собой в условиях обычных температур жидкости. При повышении температуры их эффективная вязкость увеличивается, и они приобретают текстуру, характерную для консистентных смазок. При охлаждении такие системы вновь разжижаются.

Милбергер и Спатик [56] отмечают: «Эксплуатационные испытания указывают на то, что при работе в условиях высоких температур изменение консистенции силикагелевых смазок зависит от сорта применяемого загустителя и присутствия в смазке присадок». Эти исследователи, испытывая силикагелевую консистентную смазку с пенетрацией при 25° около 310—340, установили, что при нагревании до 205° внешний вид этой

смазки не изменяется. Однако после охлаждения испытанная смазка легко разжижается при перемешивании.

Так как большинство силикагелевых смазок содержит присадки, трудно сделать общие выводы, касающиеся изменения их структуры при температурных воздействиях.

3. ПРОИЗВОДНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ КАК ЗАГУСТИТЕЛИ В КОНСИСТЕНТНЫХ СМАЗКАХ

По аналогии с применением металлических мыл высших жирных кислот можно было ожидать, что и органические мыла высших жирных кислот пригодны для производства консистентных смазок. В настоящее время отдельные консистентные смазки на органических загустителях получили промышленное распространение.

Нилл [72] показал возможность применения нейтральных анилидов жирных кислот (арахидоновой, пальмитиновой и стеариновой) для загущения минеральных масел. Метод производства анилидов заключается в продувании жирных кислот парами анилина при температуре 235°. Продувку продолжают до прекращения образования воды. Для получения масленочных смазок и смазок, заправляемых в узлы трения под давлением, достаточно ввести в жидкие масла от 5 до 7% стеаранилида (*анилида стеариновой кислоты*). Технологический процесс производства консистентных смазок состоит в нагреве смеси анилидов и масла до 95° и последующем быстром охлаждении этой смеси ниже температуры ее плавления. Получаемые смазки имеют температуру каплепадения ниже 65° и отличаются плохой механической стабильностью.

Позднее Нилл [73] установил, что при использовании для загущения масел толуидиновых производных жирных кислот могут быть получены *смазки с более высокой температурой плавления*. Одна из таких смазок содержит 5% загустителя, полученного при обработке стеариновой кислоты толуидином, и 95% масла ($\nu_{37,8°} = 65$ *сст*). Ее температура плавления равна 65°. Аналогичная смазка, загущенная стеаранилидом, имеет температуру плавления 60°.

Для повышения температуры плавления консистентных смазок Нилл [73] использовал в качестве загустителей металлические мыла *и толуидиды жирных кислот*. Одна из таких смазок содержит 2% толуидида стеариновой кислоты, 2,5% кальциевого мыла и 95,5% масла. Ее температура каплепадения равна 95°. Приготовление таких смазок основано на омылении жира в присутствии толуидина. После обезвоживания основы смазки и ее разбавления всем необходимым количеством масла смазку резко охлаждают ниже температуры ее затвердевания.

В литературе [74] описано применение для загущения консистентных *смазок амидов, например, амидов стеариновой кислоты*. Введение амидов способствует повышению твердости мыла и увеличению температуры каплепадения смазки.

Клемгард [51] указывает на возможность применения для загущения минеральных масел с целью получения консистентных смазок мыл триэтаноламина, содержащих небольшие количества некоагулированного каучукового латекса.

Морган и Лове [59] *описывают пластичную уплотнительную* смазку, не растворимую в моторных топливах и легких углеводородах. В состав ее входит 3—5 частей амида стеариновой кислоты и 10 частей монофталат-моно-α-аминостеарата гликоля. Эта смазка отличается от обычных консистентных смазок. Она представляет собой смесь с пенетрацией после перемешивания от 155 до 200 и температурой каплепадения порядка 80°. Смазка имеет хорошие низкотемпературные свойства.

Фримен [30] *для получения стабильных высокотемпературных* консистентных смазок на немыльных загустителях рекомендует использовать

продукты, образующиеся при реакции органических азотистых оснований и органических кислот с окисленными, фосфорелированными и осерненными органическими смазочными материалами. Для приготовления одной из таких смазок нефтяной сульфонат (1—20 молей) диспергируют в маловязком нефтяном масле. Полученную суспензию при интенсивном перемешивании продувают воздухом в течение 1—4 час. Окисленную смесь обрабатывают пентасульфидом фосфора. После удаления непрореагировавших компонентов полученный продукт смешивают с аминопроизводными органических кислот. Последние получают при взаимодействии диэтиламина (1—5 молей) и стеариновой кислоты (1 моль). Можно также применять продукты взаимодействия фенилдиэтаноламина и миристиновой кислоты или триэтаноламина с жирными кислотами шерстяного жира либо олеиновой кислотой. В некоторых случаях для получения подобных смазок сульфированное касторовое масло окисляют, а затем обрабатывают фосфор- и серусодержащими соединениями.

Бриант и Фрост [21] также использовали для загущения смазочных масел амиды. Соответствующие амиды были приготовлены ими посредством обработки многоосновных кислот первичными и вторичными аминами. Большинство из этих амидов имеет вид непрозрачного аморфного твердого вещества кремового или янтарного цвета.

В состав одной из таких консистентных смазок входят: N-лаурил-N_1-лаурил-себацамид (10%) и масло вязкостью 20 *сст* при 37,8° (90%). Смесь масла и амида нагревают до 135° и охлаждают при перемешивании до образования гладкой полужидкой смазки. Консистентная смазка имеет следующие характеристики: пенетрация после 60-кратного перемешивания 335 и после 5000-кратного 380; температура каплепадения 100°; поглощение воды 20%; антикоррозионные свойства — выдерживает 72-часовое испытание в присутствии соленой воды. В табл. 97 приведены рецептуры смазок Брианта и Фроста, а также данные по консистенции и температурам каплепадения этих смазок.

Сведения о возможности использования смесей амидов и мыл высших жирных кислот (например, литиевых) для загущения жидких масел до сего времени отсутствуют. Можно предположить, что загущенные такими смесями смазки будут иметь более высокую температуру каплепадения и лучшую механическую стабильность, чем смазки, загущенные чистыми амидами.

Для приготовления смазочного материала, подающегося к трущимся поверхностям при помощи вращающихся колец, Морвей и Янг [69] диспергировали в петролатуме N-ацил-аминофенолы (1—10%). Ацильная группа в этих соединениях должна содержать от 12 до 22 углеродных атомов, в частности, могут быть использованы N-лауроил *п*-аминофенол или N-стеароил *п*-аминофенол. При диспергировании 2% последнего соединения в петролатуме с температурой плавления 45° образуется смазка, имеющая температуру каплепадения 105° и пенетрацию 275. Фенольные соединения рассматриваемого типа имеют температуру плавления в пределах от 115 до 135°. Процесс приготовления такой смазки несложен. Компоненты ее смешивают и подогревают до температуры, превышающей температуру плавления фенольного соединения. При последующем охлаждении без перемешивания образуется гладкая мазеобразная смазка.

Органические соединения аминофенольного типа могут выполнять в смазках различные функции, однако чаще всего они используются в качестве ингибиторов окисления. Так, после введения в петролатум антиокислительной присадки аминофенольного типа его индукционный период при испытании в приборе Норма-Гофман увеличился с 70 до 400 час. Для получения консистентных смазок иногда практикуют смешение твердых углеводородов, мыл и аминофенольных соединений. Так, при диспергировании N-ациламинофенола (2%) и стеарата лития (6%) в петролатуме

Таблица 97

Консистентные смазки, загущенные амидами [21]

Загуститель	Содержание загустителя, %	Масло	Вязкость масла при 37,8°, *сст*	Пенетрация	Температура каплепадения, °С
N-лаурил-N_1-лаурил-себацамид	10	*Из нефтей Мексиканского залива*	20	335	100
То же	6	Мидконтинентское	440	340	110
»	6	Темное остаточное	770	330	105
»	15	Парафинового основания	13	275	110
»	12	Белое	65	290	110
»	20	Из нефтей побережья Мексиканского залива	20	275	120
»	35	То же	20	205	130
N-лаурил-N_1-лаурил-азеламид	10	»	20	345	95
N-лаурил-N_1-олеил-азеламид	10	Мидконтинентское селективной очистки	35	325	95
N-стеарил-N_1-стеарил-итаконамид	10	Из нефтей побережья Мексиканского залива	65	350	95
N-лаурил-N_1-моно-*н*-бутил-себацамид	10	То же	20	275	130
N-лаурил-N_1-пальмитил-малонамид	10	»	110	355	90
N-лаурил-N_1-*втор*-стеарил-себацамид	10	»	65	340	100
N-лаурил-N_1-*втор*-пальмитил-себацамид	10	»	65	310	100
N-олеил-N_1-*втор*-пальмитил-себацамид	10	»	65	306	100

может быть получена смазка с такой же пенетрацией, что и у смазки, содержащей 21% стеарата лития.

По данным Свакона и его сотрудников [92а], для загущения смазочных жидкостей с успехом могут быть использованы азотсодержащие органические соединения, относящиеся к производным мочевины. Ценным свойством этих соединений является высокая температура плавления, во многих случаях превышающая 315°. Арилпроизводные мочевины применяют для загущения нефтяных масел, сложных диэфиров, фторуглеродных жидкостей и сложных эфиров фосфорной и кремниевой кислот. Наибольший интерес представляют консистентные смазки, получаемые загущением силиконовых жидкостей. Такие смазки сохраняют работоспособность в широком диапазоне температур. Пенетрация уреатных смазок, содержащих 10—30% загустителя, равна от 310 до 340. Уреатные консистентные смазки отличаются хорошей механической и коллоидной стабильностью. Высокая термическая стабильность и низкая испаряемость способствуют улучшению их эксплуатационных свойств. Уреатные смазки слабо защищают металлические детали от коррозии, но их антикоррозионные свойства могут быть улучшены соответствующими присадками.

При испытаниях (девять параллельных опытов) двух образцов консистентных смазок, загущенных арилпроизводными мочевины, на подшипниковом стенде ABEC-NLGI при 230° и 10000 *об/мин* эти смазки сохраняли работоспособность в течение 500 час. и более. Смазки на неорганических загустителях разрушаются при испытаниях в этих же условиях не более чем за 100 час.

Углеводы и белки

Углеводы и белки не нашли широкого применения в производстве консистентных смазок, однако они могут применяться в некоторых специальных случаях. Так, Херрингтон и его сотрудники [39] при нагревании смеси крахмала (9 *г*) и глицерина (22 *г*) до 60° получили пластичную уплотнительную смазку для кранов, не растворимую в серном эфире.

Кук [22] также рекомендует использовать в качестве уплотнительных смазок, пригодных для применения в контакте с растворителями, продукты, получаемые загущением глицерина или гликолей неочищенным крахмалом (5 ÷ 9%).

Мюирхед [70] приготовил инертную по отношению к газообразному хлору пасту, состоящую из 60 частей глицерина, 30 частей сахарозы и 10 частей графита или талька.

Ренер и Мюррей [79] частично заменяли в кальциевых или натриевых консистентных смазках мыльные загустители природными смолами. Эти смолы (гуммиарабик, трагакант или смола карая), называемые «укрепляющими агентами», могут применяться для замены в таких смазках от 20 до 30% мыла. В аналогичных целях применяют некоторые водорастворимые белки (казеин, желатину или альбумин) [80].

В другом случае Ренер и Мюррей [81] вводили в натриевую консистентную смазку примерно 3,6% метилцеллюлозы.

Полимеры

При растворении большинства полимерных соединений в минеральных маслах образуются высоковязкие жидкости. Некоторые полимеры могут быть использованы в качестве загустителей при производстве консистентных смазок.

Арвесон [4] описывает немыльную консистентную смазку, отличающуюся хорошей адгезией к металлам и высокой стабильностью по отношению к действию кислот. В состав этой смазки входит минеральное масло (30—70%) и углеводородный полимер с молекулярным весом не ниже 1000, например, продукты полимеризации изобутилена в присутствии фтористого бора. Поскольку смазка содержала наполнитель (тонкоизмельченный асбест), нет оснований утверждать, что полимер сообщал смазке пластичность.

Антикоррозионная смазка для кранов, по данным Брунструма и Мак Ларена [19], может быть получена при смешении нафталина и высокоплавкого хлорированного парафина с маслом, парафином или асбестом. Аналогичная уплотнительная смазка, пригодная для применения в контакте с дымящей серной кислотой, может быть получена при введении от 10 до 60% нафталина и хлорированного парафина в высокостабильное минеральное масло [20].

По данным Патнода [75], при термической обработке смесей нефтяных масел и органических соединений, способных к полимеризации (содержащих по крайней мере две двойные связи на молекулу), образуются стабильные, неплавящиеся эластичные гели, которые могут быть использованы в качестве смазочных материалов. Такая консистентная смазка может быть получена, например, при нагревании смеси минерального масла (80%), эфиров акриловой кислоты и α-замещенных акриловых кислот (по крайней мере с двумя двойными связями на молекулу). В большинстве случаев при изготовлении подобных смазок в качестве катализатора применяют перекись бензоила (1%). Полимеризация проводится в две ступени по 20 час. каждая при 50 и 75°.

Помимо производных акриловых кислот, для производства смазок могут применяться углеводороды, содержащие не менее двух активированных виниловых групп [75]. К таким соединениям относятся диви-

нилбензол, дивиниловый эфир янтарной кислоты и виниловые сложные эфиры многоосновных кислот, например, дивиниловые эфиры янтарной, себациновой и малеиновой кислот. Могут быть использованы также α-металлиловые сложные эфиры акриловой кислоты и α-замещенные производные акриловых кислот, например аллил- и металлиловые сложные эфиры малеиновой кислоты и гликолевые сложные эфиры малеиновой кислоты. Температура плавления некоторых гелей, полученных на основе перечисленных соединений, превышает 100°.

Как сообщают Морган и Лове [60], при термической обработке смесей фенол-формальдегидных смол, полимеризованных до стадии А (2—20%), и три-*о*-крезилфосфата, триоктилфосфата или трибутилфосфата образуются консистентные смазки, пригодные для применения в интервале температур от —55 до +205°. Окончательная полимеризация фенол-формальдегидных смол достигается нагреванием смеси до температуры выше 230°. При концентрации фенол-формальдегидных смол 5,3% образуются жидкотекучие смазки, при 7,7% — пластичные смазки, при 11% — эластичные гели.

Для получения одной из таких смазок смесь 80%-ной фенол-формальдегидной смолы (8 *г*), содержащую избыток формальдегида, растворяют при 40° в триоктилфосфате (50 *г*). Полученную прозрачную оранжевую жидкость нагревают до 205—215°. Наблюдается легкое помутнение раствора, увеличивающееся с повышением температуры. Во время нагрева раствора прежде всего испаряется ацетон, после чего происходит сильное выделение паров формальдегида, уменьшающееся при повышении температуры до 230°. В этот момент совершается почти мгновенный скачкообразный переход непрозрачного жидкого раствора в плотный гель. При проведении процесса необходимо интенсивное перемешивание раствора для предотвращения местных перегревов. В момент начала гелеобразования перемешивание прекращают, в противном случае консистенция готовой смазки уменьшается. В случае медленного нагревания смеси перемешивания не требуется, вместе с тем качество готовой смазки не ухудшается. Структура смазки образуется при температуре, примерно на 15° превышающей температуру помутнения раствора. Для улучшения высокотемпературных свойств смазки рекомендуется дать ей дозреть в течение 1—4 час. при 175°. Выдерживание смазки при повышенной температуре способствует образованию светлого прозрачного геля.

Смазка, полученная описанным способом, представляет собой коричневую каучукоподобную массу. В результате механической обработки в коллоидной мельнице она преобразуется в пластичную массу, подобную по свойствам консистентным смазкам. Такие смазки инертны по отношению к металлам, не растворимы в кипящей воде, бензине, этиловом спирте и лишь частично растворимы в толуоле.

Немыльные загустители согласно Тробриджу и сотрудникам [93] получают нагреванием смеси равных количеств полимеризованного винилхлорэтилена или другой маслостойкой синтетической резины с фактисом (осерненными растительными маслами) до 70°. При перетирании минерального масла с таким загустителем образуются однородные материалы, способные выделять масло в течение длительного периода.

Хинелин [42] для получения консистентных смазок с хорошими противозадирными свойствами проводил дальнейшую полимеризацию изобутилизопреновых сополимеров молекулярного веса 15 000 (10%) в растворе масла парафинового основания. Раствор обрабатывался избытком хлористой серы при комнатной температуре. Непрореагировавшая хлористая сера удалялась путем продувки горячего раствора углекислым газом. Следует отметить, что при применении масел нафтенового основания достигается большее загущение, чем при использовании других масел (парафиновых). Вероятно, это связано с взаимодействием между непредельными соединениями, содержащимися в масле и в полимере.

Известно, что некоторые полимеры и сополимеры моноолефинов и других органических соединений, содержащих двойные связи, можно применять в качестве консистентных смазок [23]. Гербергер и сотрудники [40] подтвердили возможность использования полимеров пропилена для производства консистентных смазок.

Ренер и Мюррей [82] использовали диспергируемые в воде поливинилловые спирты для частичной замены мыл в консистентных смазках. Эти же исследователи добавляли к консистентным смазкам, содержащим мыла щелочных и щелочно-земельных металлов, фенол-формальдегидную смолу.

Согласно Джойсу [47] консистентные смазки могут быть получены на основе продуктов пиролиза фторэтиленолефиновых сополимеров. При сополимеризации $F_2C : CF_2$ с моноолефинами, содержащими от двух до четырех углеродных атомов, образуются как жидкости, так и твердые воскообразные соединения. Эти продукты содержат более 25% непредельных соединений и примерно такое же количество фтора.

Фторуглеродные консистентные смазки были получены в значительных количествах на опытной установке путем полимеризации трифторхлорвинила [43]. Они представляют собой непрозрачные мазеобразные материалы. Фторуглеродные смазки не имеют запаха, нетоксичны и не воспламеняются. Они отличаются высокой плотностью и чрезвычайно высокой химической стабильностью. Фторуглеродные смазки в основном представляют собой линейные полимеры, образованные цепочками групп $— CF_2—CFCl$. Поскольку эти соединения не содержат атомов водорода, они весьма стабильны по отношению к концентрированным минеральным кислотам, щелочам, перекиси водорода и другим сильным окислителям.

Фторированные смазочные материалы химически устойчивы примерно до 300°. Деполимеризация их наблюдается при 325° и протекает довольно быстро при 350° (в условиях атмосферного давления). Эти соединения лишь слегка растворимы в низших спиртах и обычно не растворимы в нефтяных маслах. Хорошими растворителями таких продуктов могут являться бензол, кетоны и большинство жидких хлорированных соединений. Свойства двух фторуглеродных консистентных смазок приводятся в табл. 98. Жидкие фторуглеродные смазочные масла отличаются низкими индексами вязкости.

Таблица 98

Характеристика фторуглеродных смазок [43]

Температура плавления, °С	Средний молекулярный вес	Плотность при 70°	Вязкость, *сст*		Начало кипения при давлении 1 *мм* рт. ст., °С
			при 70°	при 98,9°	
40	1150	1,928	350	65	160
50	1250	1,937	650	107	200

Наряду с фтористыми полимерами, рассмотренными выше, применяются и другие соединения этого типа. Так, Гавлин [31] утверждает, что консистентные смазки могут быть получены при полимеризации трифторхлорэтилена. Миллер и сотрудники [57] сообщают о промышленном производстве таких смазок.

Преимуществом подобных смазок является высокая стабильность по отношению к окислителям и коррозионноагрессивным агентам, что позволяет применять их в специальных случаях. Фторуглероды реагируют только с металлическим калием или натрием при температурах около 200° и при более низких температурах с элементарным фтором. Хлор-

фторуглеродные смазки инертны по отношению ко всем кислотам, щелочам, солям и другим водным и безводным окислителям. Они не изменяются при продолжительном нагревании на воздухе до температуры 250° [24].

Фторуглеродные полимерные соединения используют в качестве уплотнительных смазочных материалов, работающих в условиях, допускающих контакт с жидким кислородом, перекисью водорода, азотной кислотой, агрессивными химическими соединениями и некоторыми растворителями. Они могут применяться также в качестве смазок для вакуумных насосов.

Несмотря на ценные эксплуатационные свойства фторуглеродных смазок, сфера их применения ограничена вследствие высокой стоимости.

Как и для других смазочных материалов новых типов, трудно предсказать потенциальные возможности распространения фтористых соединений, определить их стоимость и эксплуатационные свойства. Использование одноступенчатого процесса производства фтористых соединений с применением фтористого водорода может значительно снизить стоимость таких смазок.

Некоторые инженеры, работающие в области фторуглеродных соединений, считают возможным приготовление смазок, обладающих высокой антиокислительной стабильностью, низкой упругостью паров, хорошей смазывающей способностью и высоким индексом вязкости. Основным недостатком современных фторуглеродных смазок являются плохие вязкостно-температурные свойства. В заключение нужно сказать, что рассмотренные в настоящем разделе фторуглеродные соединения представляют собой фактически застывшие масла с высокими температурами плавления, а не обычные консистентные смазки.

Фталоцианиновые пигменты

Как указывают Фитцсиммонс и его сотрудники [29], высокая температура плавления, химическая инертность и термическая стабильность фталоцианиновых пигментов наряду с возможностью получения их в тонкодисперсном состоянии привлекли внимание группы исследователей, работающих в исследовательской лаборатории Военно-морского флота, к возможности применения этих красителей для загущения консистентных смазок.

Было установлено, что такие пигменты могут использоваться в качестве загустителей для смазочных жидкостей примерно в тех же концентрациях, что и мыла, обычно применяющиеся для этих целей. Фталоцианиновые смазки по физическим свойствам и смазывающей способности близки к обычным консистентным смазкам.

Данные об исследованиях фталоцианиновых смазок опубликованы в работе [29] и в патенте Меркера и Синглетерри [55]. Большая часть излагаемых далее материалов извлечена из этих источников.

Фталоцианиновые пигменты относятся к наиболее стабильным комплексным органическим соединениям. Эти соединения имеют синий или зеленый цвет. Для фталоцианина меди характерна синяя окраска, цвет хлорированного фталоцианина меди изменяется от ярко-зеленого до темно-зеленого, в зависимости от содержания хлора. Для иллюстрации высокой термической стабильности фталоцианиновых пигментов укажем, что они возгоняются в вакууме без разложения при температурах около 500°. Фталоцианиновые пигменты практически не окисляются на воздухе при температурах ниже 350°.

Стабильность этих соединений обычно связывают с необычным строением молекулы фталоцианина, представленным на рис. 128. Как видно, молекула фталоцианина меди имеет высокосимметричное кольцевое строение [29].

Фитцсимонс и сотрудники утверждают, что консистентные смазки были получены ими на базе фталоцианинов меди и олова, кальция, железа, меди, а также незамещенного фталоцианина, моно- и полихлорфталоцианинов меди. Наилучшие результаты получены при применении фталоцианина меди в связи с его исключительной химической стабильностью и недефицитностью. Меркер и Синглетерри [55] подтверждают, что для производства консистентных смазок наиболее целесообразно использовать обычный или хлорированный фталоцианин меди.

Товарные пигменты рассмотренных типов представляют смеси метастабильных и стабильных соединений. Использование метастабильных продуктов связано с увеличением во времени размеров кристаллов пигмента, что в наибольшей степени проявляется в таких растворителях, как нефть, полипропиленгликолевые эфиры и алифатические сложные диэфиры. В меньшей степени это явление наблюдается в метилфенилполисилоксанах и почти не имеет места в диметилполисилоксанах. Для загущения смазочных жидкостей наиболее целесообразно использовать продукты, практически не содержащие метастабильных форм фталоцианиновых соединений.

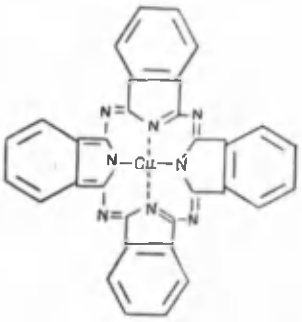


Рис. 128. Структура молекулы фталоцианина меди.

Механизм связывания смазочной жидкости в структурной решетке фталоцианиновых смазок до настоящего времени неясен. Установлено лишь, что размер первичных частиц фталоцианиновых пигментов изменяется в пределах от 0,01 до 0,1 μ (рис. 129, *а*). Электронмикрофотография структуры смазки, загущенной фталоцианином меди, показана на рис. 129, *б*. Ясно различимые на этом снимке агрегаты частиц пигмента, по-видимому, хорошо удерживают дисперсионную среду смазки. Фитцсимонс и сотрудники в своей работе [29] указывают смазочные жидкости, пригодные для получения фталоцианиновых консистентных смазок.

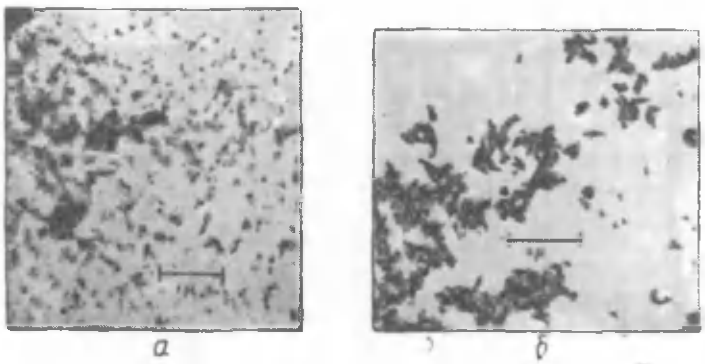


Рис. 129. Электронмикрофотографии.
а — фталоцианина меди; *б* — консистентной смазки, загущенной фталоцианином меди.

Процесс получения фталоцианиновых смазок основан на диспергировании агрегатов фталоцианиновых пигментов в смазочных жидкостях. При этом необходимо добиться максимально возможного измельчения частиц загустителя. Основные методы диспергирования фталоцианиновых пигментов в жидких маслах: 1) пропускание смеси пигмента и смазочной жидкости через коллоидную мельницу; 2) интенсивное перемешивание смеси в диспергаторах типа Ланкастер; 3) предварительное диспергирование пигмента в летучем ароматическом растворителе, смешение

полученной суспензии со смазочной жидкостью и последующее удаление растворителя; 4) использование обычного оборудования для перетирания красок.

Рекомендуемый способ производства фталоцианиновых консистентных смазок состоит из пяти операций, описываемых ниже.

1. При нагреве сухого пигмента до 225° из него удаляют воду и другие термически нестабильные примеси. Температура нагрева не должна превышать 250°.

2. Охлажденный фталоцианиновый пигмент смешивают с необходимым количеством загущаемой смазочной жидкости. При достаточно интенсивном перемешивании на этой стадии возможно диспергирование части загустителя. Перемешивать пигмент и смазочную жидкость целесообразно в пропеллерных мешалках, работающих со скоростью 5000 *об/мин*. После образования пластической массы она перестает поступать в зону смешения, и поэтому дальнейшее перемешивание становится малоэффективным.

3. Полученную суспензию пропускают через краскотерку до образования гладкой блестящей смазки. Готовая смазка, нанесенная слоем толщиной около 15 *мм*, не должна под действием собственного веса стекать с плоской поверхности, наклоненной под углом 45°.

4. После гомогенизации смазку выдерживают в течение 2 час. при 225° или при более низкой температуре, не вызывающей разложения загущаемой смазочной жидкости. Нагрев способствует дальнейшему диспергированию пигмента. После термической обработки получается мягкая паста. Такого же результата можно достигнуть увеличением продолжительности перетирки смазки, однако подогрев сокращает время варки смазки.

5. Последняя стадия заключается в повторном перетирании термически обработанной смазки для уменьшения ее консистенции. При этом наблюдается изменение физических свойств консистентной смазки.

Вторая, третья и четвертая стадии процесса изготовления смазки могут быть заменены рециркуляцией суспензии пигмента в смазочной жидкости через редукционный клапан под давлением 35—50 *кГ/см²*. Для этих же целей могут применяться различные гомогенизаторы (Мантон-Гаулин и др., см. гл. 6). При гомогенизации смазок выделяется достаточное количество тепла, поэтому можно отказаться от специальной термической обработки смазок. Перетирка готовой смазки и в этом случае позволяет улучшить ее качество.

Рецептура и свойства фталоцианиновых консистентных смазок, приготовленных на различных смазочных жидкостях, приведены в табл. 99.

Диспергируемость фталоцианиновых пигментов в различных смазочных жидкостях изменяется в достаточно широких пределах. Хуже всего они диспергируются в силиконовых жидкостях, особенно полиметилсиликонах, и во фторуглеродных маслах. Присутствие полярных соединений (спиртов и кислот) облегчает диспергирование пигментов, однако при этом снижается их загущающее действие. Фталоцианиновые пигменты, *используемые для производства смазок*, должны быть весьма химически чистыми. Они не должны содержать более 0,5% соединений, летучих при 225° или растворимых в ацетоне; в них не должны присутствовать смолы и неорганические вещества. Следует указать, что при производстве фталоцианиновых смазок образуется пыль, для удаления которой необходимо принимать соответствующие меры.

Некоторые характерные особенности консистентных смазок, загущенных фталоцианином меди, по сравнению с обычными мыльными смазками описаны ниже.

1. Фталоцианиновые смазки сохраняют свою структуру при длительной работе в условиях температур, превышающих 150°.

Таблица 99

Консистентные смазки, загущенные фталоцианином меди [29]

Загущаемое масло	Вязкость масла при 37,8°, *сст*	Содержание фталоцианина меди		Микропенетрация после перемешивания	Выделение масла за 50 час. при 150°
		% вес.	% объемн.		
Метилполисилоксан . .	45	22	14,8	245	6
Метилфенилполисилоксан	95	22	15,9	280	6
То же	115	22	15,7	222	5,2
Политрифторхлорэтилен	85	16,6	19,3	72	1 (при 100°)
Полипропиленгликолевый эфир	285	24	18,3	205	5
Нефтяное масло	370	22	14,8	282	7
Ди-(2-этилгексил) себацинат	12,5	26	16,6	224	7,3
Дитетрадецилсебацинат	45	24	15,2	354	8,8

Примечание. Все консистентные смазки содержат антиокислительную присадку — дилаурилселенид (1%). Микропенетрация определена по методу, описанному Kaufman, Finn, Harrington, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 11, 108, 1939.

2. Они обладают наилучшими антиокислительными свойствами при всех температурах по сравнению со всеми другими применяемыми в настоящее время консистентными смазками.

3. Консистентные смазки, загущенные фталоцианином меди, имеют высокую водоупорность.

4. Фталоцианиновые смазки отличаются хорошей коллоидной стабильностью.

5. При повышенных температурах наблюдается затвердевание фталоцианиновых смазок.

6. Консистентные смазки, загущенные фталоцианином меди, чрезвычайно механически стабильны при перемешивании в микромешалке Хейна [35] и при испытании их в высокоскоростных подшипниках (10 000 *об/мин*).

Мыльные консистентные смазки также могут иметь хорошую водоупорность, механическую стабильность или удовлетворительные высокотемпературные свойства. Однако сочетание всех перечисленных высоких эксплуатационных характеристик, присущих фталоцианиновым смазкам, не может быть достигнуто при использовании обычных мыльных загустителей. Консистентные смазки, загущенные фталоцианинами, исключительно стабильны при высоких температурах. Термическая стабильность пигментов настолько высока, что максимальная температура применения этих консистентных смазок ограничивается лишь стабильностью загущаемой смазочной жидкости. Фталоцианиновые загустители могут применяться при весьма высоких температурах. Ни одно существующее синтетическое масло, пригодное для изготовления смазок, не может работать при таких температурах больше нескольких часов.

В настоящее время консистентные смазки, содержащие фталоцианин меди, применяются при температурах до 150° [29]. В результате испытаний в шарикоподшипниках, работающих при 200 и 220°, было установлено, что причиной выхода из строя узлов трения являлась недостаточная термическая стабильность либо смазочного масла, либо металла подшипника. Для того чтобы реализовать возможности заложенные во фталоцианиновых пигментах, и создать консистентные смазки, работоспособные при

температурах до 300°, необходимо получить смазочные жидкости, обладающие более высокой химической и термической стабильностью, низкой упругостью паров, остающиеся жидкими в необычайно широком диапазоне температур.

Стабильность к окислению консистентных смазок, загущенных фталоцианином меди, определялась Фитцсимонсом и сотрудниками [29] при помощи прибора Норма-Гофман. Однако температура испытания была увеличена с 98,9 до 150°. Как видно из данных, приведенных на рис. 130, антиокислительная стабильность фталоцианиновых консистентных смазок зависит от качества их жидкого компонента.

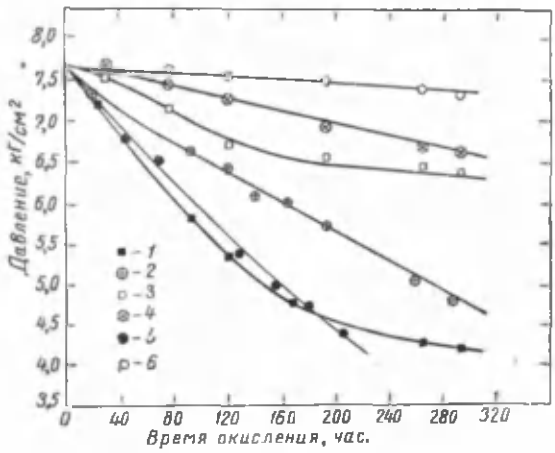


Рис. 130. Кинетика окисления фталоцианиновых смазок, приготовленных на различных маслах в приборе Норма-Гофман при 150°.

1 — эфир полипропиленгликоля; *2* — ди-(2-этилгексил) себацинат; *3* — политрифтормонохлорэтилен; *4* — метилполисилоксан; *5* — нефтяное масло; *6* — метилфенилполисилоксан.

Наиболее стабильные фталоцианиновые консистентные смазки могут быть получены на силиконовых жидкостях. Менее стабильны смазки на фторхлоруглеродных маслах и сложных диэфирах. Далее следуют смазки на нефтяных маслах и, наконец, на пропиленгликолевых эфирах. Интересно сопоставить стабильность к окислению однотипных смазочных жидкостей, загущенных фталоцианином меди и мылами (рис. 131). Как видно, все мыльные смазки имеют меньшую антиокислительную стабильность.

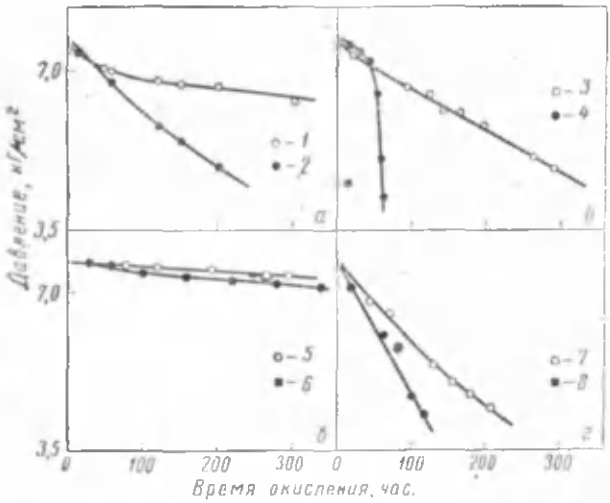


Рис. 131. Кинетика окисления мыльных и фталоцианиновых смазок в приборе Норма-Гофман при 150°.

а — ди-(2-этилгексил)себацинат, загущенный 15% фталоцианина меди (*1*) и 15% стеарата лития (*2*). Испытание при 100°; *б* — ди-(2-этилгексил)себацинат, ингибитированный фенотиазином и загущенный фталоцианином меди (*3*) и литиевым мылом (*4*); *в* — метилфенилполисилоксан, ингибитированный 1% изопропоксидифениламина и загущенный 22% фталоцианина меди (*5*) и литиевым мылом (*6*); *г* — нефтяное масло, загущенное фталоцианином меди (*7*), и типичная мыльная смазка на нефтяном масле (*8*).

Фитцсимонс и сотрудники [29] утверждают, что повышенная стабильность фталоцианиновых смазок является результатом не только отсутствия в них легкоокисляемых соединений (мыл), но и тем, что фталоцианин меди в отличие от мыл не является катализатором окисления.

В связи с тем, что фталоцианиновые пигменты плохо смачиваются водой, приготовленные на них смазки имеют высокую водоупорность. Указывается также [29], что фталоцианиновые консистентные смазки, получаемые на различных исследовавшихся смазочных жидкостях, не всплывают в морской воде.

По коллоидной стабильности рассматриваемые смазки не отличаются от высокостабильных мыльных консистентных смазок [29]. Данные по выделению масла из некоторых фталоцианиновых смазок приведены в табл. 99.

Механические свойства фталоцианиновых смазок могут быть проиллюстрированы данными, приведенными на рис. 132. При нагревании до 150° консистенция фталоцианиновых смазок практически не изменяется. При более высоких температурах они начинают затвердевать. После нагревания и последующего охлаждения фталоцианиновые смазки несколько уплотняются. Однако они снова приобретают исходную консистенцию после 10-кратного перемешивания в микромешалке Хейна [35]. Интенсивная механическая обработка фталоцианиновых консистентных смазок во время производства должна обусловливать их высокую механическую стабильность. В результате сравнительных стендовых испытаний [29] мыльных и фталоцианиновых консистентных смазок, приготовленных на одних и тех же смазочных жидкостях (табл. 100), установлено, что фталоцианиновые смазки обладают лучшими низкотемпературными свойствами. Крутящие моменты, необходимые для приведения во вращение подшипников, заполненных фталоцианиновыми смазками, оказались более низкими, чем в случае соответствующих мыльных смазок. Можно полагать, что лучшие низкотемпературные свойства фталоцианиновых смазок обусловлены их меньшей консистенцией.

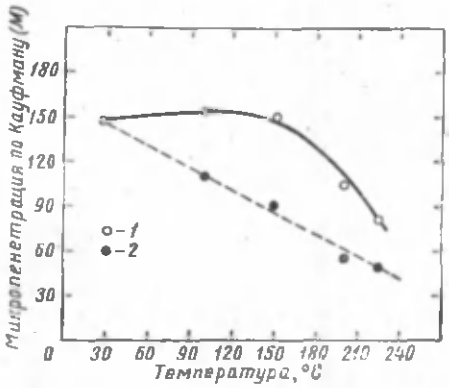


Рис. 132. Зависимость консистенции фталоцианиновых смазок от температуры.

1 — $M = f(t°)$; *2* — микропенетрация смазки при 25° после термической обработки при соответствующей температуре.

Одним из недостатков консистентных смазок, полученных загущением силиконовых жидкостей фталоцианиновыми пигментами, при применении в условиях высоких температур является плохая смазывающая способность [18]. Это частично, очевидно, связано с тем, что чистые фта-

Таблица 100

Сопротивление вращению подшипников, заполненных фталоцианиновыми и мыльными смазками при —55° [29]

Состав смазки	Крутящий момент, $Г \cdot см \cdot 10^{-4}$			
	подшипник R-3; Со · А		подшипник R-3; Со · В	
	запуск	1,2 *об/мин*	запуск	1,2 *об/мин*
Мыло (по-видимому, литиевое) и ди-(2-этилгексил) себацинат, спецификация 14-G-8	40 000	6500	23 000	10 000
Фталоцианин меди и ди-(2-этилгексил) себацинат .	13 700	3300	7 900	1 800
Фталоцианин меди и метилполисилоксановая жидкость	6 850	2670	4 600	2 000

лоцианиновые пигменты в отличие от мыльных загустителей не улучшают противоизносных свойств жидких масел.

Стоимость фталоцианиновых пигментов, пригодных для производства консистентных смазок, весьма высока по сравнению со стоимостью других загустителей. Ресурсы таких материалов, по данным Фитцсимонса и сотрудников [29], достаточно велики. Они утверждают: «Экономия, достигаемая за счет упрощения конструкции механизмов в случае обеспечения их надежной смазки при температурах порядка 150°, настолько велика, что высокая стоимость фталоцианиновых консистентных смазок не может препятствовать их применению».

Бузер и сотрудники [18] также считают, что фталоцианин меди может применяться в качестве загустителя для получения высокотемпературных консистентных смазок. Эти исследователи установили, что фталоцианиновые пигменты не улучшают смазывающих свойств жидких масел.

Ацетиленовая сажа

В качестве наполнителей при производстве консистентных смазок используют различные газовые сажи, однако лишь ацетиленовая сажа, по-видимому, является загустителем, способным к структурообразованию в смазочных жидкостях. В настоящем разделе рассматриваются патентные данные [52], опубликованные группой исследователей, работавших в этой области.

Установлено, что ацетиленовая сажа резко отличается от остальных газовых саж как повышенным содержанием углерода, так и более высокими структурообразующими свойствами, т. е. способностью связывать при данной дисперсности частиц максимальное количество жидкого масла. Технология производства ацетиленовой сажи обеспечивает минимальную адсорбцию органических веществ на поверхности ее частиц, что позволяет получить сажу с нейтральной реакцией. Как видно на электронмикрофотографии (рис. 133), частицы ацетиленовой сажи, диспергированные в минеральном масле, образуют сетчатую структуру. Частицы других газовых саж в минеральных маслах не агрегируются.

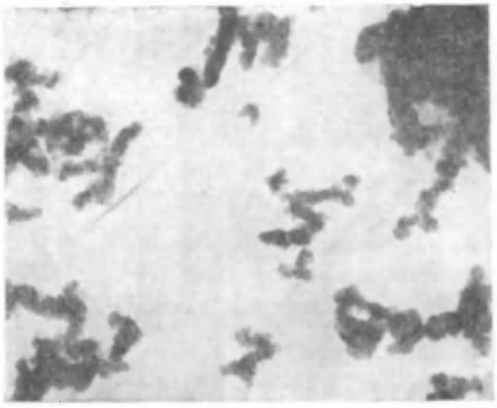


Рис. 133. Электронмикрофотография агрегатов частиц ацетиленовой сажи, диспергированной в минеральном масле.

Ниже перечислены основные особенности ацетиленовой сажи, позволяющие применять ее в качестве загустителя для смазочных жидкостей.

1. Высокая загущающая способность по отношению к жидкостям. Для получения смазки с данной консистенцией требуется ввести в масло от 50 до 65% ацетиленовой сажи по сравнению с канальной сажей той же степени дисперсности.

2. В связи с тем, что pH ацетиленовой сажи равняется 7, в то время как pH соответствующих канальных саж изменяется в пределах от 2 до 3, ацетиленовая сажа имеет лучшую приемистость к антиокислительным присадкам.

3. Сетчатые структуры, образующиеся при диспергировании ацетиленовой сажи в маслах, напоминают структуру мыльных консистентных смазок. Ацетиленовая сажа эффективно диспергируется в смазочных

жидкостях при перемешивании в котле. В то же время для диспергирования канальных саж необходима интенсивная гомогенизация.

Ацетиленовая сажа имеет более светлую окраску по сравнению с канальными сажами и в связи с этим более удобна с точки зрения уменьшения загрязнения одежды обслуживающего персонала. Кроме того, ацетиленовая сажа и смазки, содержащие ее, легче удаляются с рук и одежды. В то же время несомненно, что пылеобразование при применении ацетиленовой сажи также нежелательно, как и при использовании других видов сажи. Максимальная концентрация ацетиленовой сажи в смазках не должна превышать 18%. В противном случае образуется неоднородная тестообразная масса, мало пригодная для использования в качестве смазочного материала. Смазочные масла, загущенные ацетиленовой сажей, по внешнему виду не отличаются от мыльных консистентных смазок.

По свойствам сажевые консистентные смазки аналогичны смазкам на мыльных загустителях. Отличие между ними состоит лишь в том, что смазки, загущенные ацетиленовой сажей, не имеют температуры плавления или каплепадения. Это объясняется отсутствием фазовых переходов в сажевых загустителях. При повышении температуры сажевые консистентные смазки несколько размягчаются.

Рецептура и свойства типичных консистентных смазок, загущенных ацетиленовой сажей, приведены ниже.

Состав смазки, % вес.	
Ацетиленовая сажа	12
Светлое масло $\nu_{37,8°}=110$ *сст*	88
Свойства смазки	
Внешний вид	Гладкая, серовато-черная коротковолокнистая мазь
Пенетрация при 25°:	
до перемешивания	275
после 60-кратного перемешивания	280
после 50 000-кратного перемешивания	320
Температура каплепадения, °С	Отсутствует
Водоупорность	Не растворима в кипящей воде
Температура плавления	Отсутствует вплоть до 260°
Антиокислительная стабильность (время снижения давления на 0,35 *кГ/см²* в бомбе прибора Норма-Гофман), часы	100

Перемешивание смазки 50 000 раз производилось в мешалке, оборудованной пластинкой с 270 отверстиями диаметром 1,59 *мм*.

Для получения сажевых смазок, подобных только что описанным, Морвей и Циммер [65] загущали смазочные масла 5—20% ацетиленовой сажи. Те же исследователи установили, что ацетиленовая сажа пригодна для загущения синтетических смазочных жидкостей. Например [66], при смешении от 5 до 40% этой сажи с фторированными углеводородами, содержащими 60—80% фтора, могут быть получены смазкоподобные продукты, инертные по отношению ко многим химическим агентам, не растворимые в углеводородных средах и воде.

Консистентная смазка, почти не растворимая в углеводородных маслах, может быть получена также при загущении глицерина или касторового масла 11—18% ацетиленовой сажи [67]. Для улучшения качества этой смазки в ее состав вводят от 1 до 5% твердого полигликолевого или вязкого полимеризованного винилового спирта.

Морвей и Циммер [67] установили, что при загущении некоторых сложных эфиров алифатических двухосновных кислот ацетиленовой сажей (5—25%) образуются консистентные смазки, стабильные в диапазоне температур от —70 до +95°. Для загущения могут быть использо-

ваны ди-*втор*-бутилсебацинат, ди-2-этилгексилсебацинат, ди-ундецилсебацинат, ди-2-этилгексиловый алкилированный эфир янтарной кислоты или ди-2-этилгексилазелаат.

Морвей и Янг [68] для получения консистентных смазок, не растворимых в углеводородах, кислотах и щелочах, загущали сополимер акрилонитрила и диолефинов ацетиленовой сажей (1—20%). Для получения сополимеров используют от 76 до 55% диолефинов, например, бутадиена и от 24 до 45% акрилонитрила. Сополимеризацию проводят при 25—70° в присутствии алифатического меркаптана, например, диизобутилмеркаптана.

Согласно Морвею [61] смазка для шестерен, в состав которой входит 60—90% минерального масла, 2—20% газовой сажи, 1—30% нефтяной смолы и от 0,1 до 5% серного цвета, остается пластичной в широком диапазоне температур, имеет хорошую адгезию к металлам и отличается высокой водоупорностью. В качестве загустителя наиболее целесообразно использовать ацетиленовую или газовую сажу со средним диаметром частиц от 10 до 50 μ.

Морвей [62] указывает, что противозадирные свойства сажевых консистентных смазок, содержащих специальные присадки, улучшаются в случае применения ацетиленовой сажи с добавкой небольшого количества газовой сажи. Газовая сажа снижает количество масла, адсорбируемого загустителем, но в то же время способствует образованию структуры смазки. В состав одной из таких консистентных смазок входит ацетиленовая сажа (10%), газовая сажа (6%), олеат свинца (10%), полиизобутилен (1%), осерненный животный жир или растительное масло (10%) и минеральное масло (63%).

Циммером и Морвеем [94] была получена низкотемпературная консистентная смазка. В состав ее входит 80—90% маловязкого минерального масла, 5—15% специально обработанной газовой сажи, 3—10% ацетиленовой сажи и 0,1—2% нафтената цинка. Повышение антиокислительной стабильности консистентной смазки и улучшение диспергируемости газовой сажи достигалось путем обработки последней хлористым метил- или этилсиликоном. После гидролиза хлорида водяным паром на поверхности сажевых частиц образуется гидроокисная пленка. В смазки этого типа могут вводиться также ингибиторы окисления, относящиеся к классу аминов. Присутствие в смазках модификатора структуры (нафтенат цинка) улучшает их коллоидную стабильность.

Тонкодисперсная газовая сажа применялась для загущения силиконовых жидкостей [34]. Данные о составе этой сажи и ее концентрации в смазке отсутствуют. Эта смазка обеспечивает работу шарикоподшипников с бронзовыми сепараторами при температуре 150° в течение 1300 час. и при температуре 125° в течение примерно 6000 час. Использование сажевых консистентных смазок, приготовленных на силиконовых жидкостях, при испытаниях подшипников со стальными сепараторами дает худшие результаты.

4. НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ГЕЛИ КАК ЗАГУСТИТЕЛИ В КОНСИСТЕНТНЫХ СМАЗКАХ

Мунх [71], по-видимому, первый получил консистентные смазки, загущенные силикагелем. При этом вода из гидрогелей двуокиси кремния вытеснялась летучими органическими растворителями, которые в свою очередь заменялись минеральными маслами. В 1941 г. Кистлер [50] получил патент на применение аэрогелей SiO_2 для загущения смазочных масел. Тонкодисперсный силикагель применялся в Германии для загущения масел в годы второй мировой войны. Несмотря на то, что силикагелевые смазки известны в течение достаточно длительного времени, до 1947 г. в США им не уделялось должного внимания.

В настоящее время ряд исследователей [85, 86, 89] запатентовали применение силикагеля, других неорганических гидрогелей и гидроокисей некоторых металлов для загущения смазочных жидкостей. Кимберлин и Смолл [49] нашли, что неорганические гели двуокиси кремния, окисей алюминия, олова, тория или железа могут быть использованы для приготовления консистентных смазок. Наилучшие результаты дает применение силикагелей и гелей окиси алюминия. Стросс и сотрудники [92] указывают, что гидраты окиси кремния, алюминия, кальция, бария, титана, хрома, железа, ванадия, магния, меди, кобальта, никеля, олова, свинца и селена пригодны для загущения смазочных масел с целью получения консистентных смазок.

Петерсон [78] относит к перечисленным выше неорганическим коллоидным загустителям дополнительно следующие вещества: окиси и гидраты окисей щелочно-земельных металлов, углекислые соли щелочно-земельных и щелочных металлов, окислы многовалентных металлов (кремния, магния, алюминия, железа, ванадия и др.), сульфиды многовалентных металлов (железа, меди), а также сульфаты и фосфаты некоторых металлов. Могут использоваться смеси этих материалов. Наилучшие результаты, по-видимому, дает применение синтетических цеолитов, например, силикатов магния или силикатов алюминия.

В связи с тем, что наиболее распространенным неорганическим загустителем является силикагель, в дальнейших разделах будут описаны особенности производства и применения силикагелевых консистентных смазок.

Производство силикагелевых загустителей

В большинстве случаев для производства консистентных смазок используют готовый тонкодисперсный силикагель с низкой кажущейся плотностью. Его получают путем осаждения разбавленного раствора силиката натрия с последующим удалением растворимых натриевых соединений. В одном случае при получении тонкодисперсного силикагеля для удаления ионов натрия использовали ионообменные реакции [3]. Кистлер [50] считает, что вода в неорганических гелях может быть замещена ацетоном, а ацетон в свою очередь другим растворителем (минеральное масло).

Сирианни и Пуддингтон [85] исследовали процесс замены дисперсионных сред в силикагелях, гидроокисях алюминия и железа. Для практически полного замещения воды на растворитель гели в течение длительного времени экстрагировали ацетоном. Гель, содержащий ацетон, диспергировался в масле, после чего промежуточный растворитель отгоняли из системы. В некоторых случаях перед диспергированием неорганического геля в масле ацетон замещают на петролейный эфир.

Другая методика обработки водных гелей, разработанная Сирианни и Пуддингтоном [85], предусматривает замещение воды на этиловый спирт и последующую обработку геля в автоклаве при температуре около 245° и давлении 63 *ат*. После термической обработки пары спирта откачивают из автоклава, а гель диспергируют в масле.

В качестве загустителей при производстве неорганических консистентных смазок, по-видимому, может использоваться пористый сфероидальный аэрогель SiO_2, приготовленный по методу Сарджента [84]. В этом случае раствор серной кислоты и сульфата алюминия смешивают с разбавленным раствором силиката натрия. Полученную смесь распыляют в колонне, через которую продувается воздух. Образующиеся при этом частицы силикагеля приобретают сферическую форму. После промывки силикагеля для удаления водорастворимых солей он направляется на сушку и упаковку.

В табл. 101 представлены спецификации на товарный сорт силикагеля, выпускающийся в промышленных масштабах, и на опытный образец

силикагеля. Товарный силикагель представляет собой порошок серо-белого цвета. Опытный образец силикагеля отличается высокой водоупорностью. Он окрашен в белый цвет.

Таблица 101

Характеристики силикагелей [53]

Показатели	Силикагель	
	необработанный	гидрофобизированный
Внешний вид	Белый аморфный порошок	
Диаметр частиц в *ммк*, не более	50	50
Содержание кремния, % на сухой остаток	99,9	80—85
Объемная плотность, *кг/м*³	36,8	54,5
Истинная плотность, *г/см*³	2,2	2,05
Адсорбированная вода в %, не более	8	5 (при 50% относительной влажности и 20°)

Структура силикагеля

Термин «гель» недостаточно точно характеризует материалы, которые при производстве консистентных смазок именуются силикагелями; лишь на одной из стадий производства этот загуститель соответствует коллоидно-химическому смыслу термина «гель».

Согласно данным, полученным при исследовании силикагеля одного из типов, он имеет следующую структуру [56]. Первичные частицы силикагеля, имеющие в диаметре примерно 8 Å, беспорядочно агрегируются, образуя первичные ассоциации (волокна) размерами от 25 до 35 Å. В результате сцепления волокон образуются вторичные агрегаты весьма различной величины. Однако товарные продукты содержат ассоциации частиц размерами от 3 до 5 *μ*. Поры между волокнами составляют от 50 до 400 Å (в среднем примерно 250 Å).

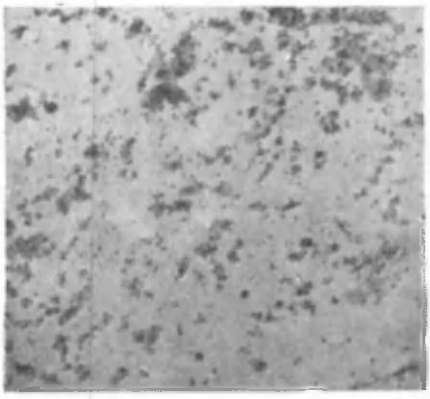


Рис. 134. Электронмикрофотография силикагеля GS.

На рис. 134 показана структура образца силикагеля другого типа, состоящего из мелких сфероидальных частиц аморфной двуокиси кремния диаметром от 8 до 10 *ммк*. Сцепляясь друг с другом, эти шарики образуют структурную решетку с ячейками размером 1—2 *мк*.

Сириании и сотрудники [85], описывая производство аэрогелей SiO_2, утверждают, что структура этих гелей образована волокнами двуокиси кремния и несколько напоминает волокнистую структуру войлока. Для аэрогелей характерна большая удельная поверхность, равная примерно 600 *м*²/*г*. Согласно данным этих исследователей наиболее стабильные консистентные смазки получаются при концентрации загустителя от 1,7 до 3,7% объемн. Силикагель, пригодный для производства консистентных смазок, может быть получен, по-видимому, за счет сжигания летучих силикатов. Морвей [63] использовал для этой цели дым и пары, получающиеся при сжигании этилсиликата. Он указывает, что образующиеся мелкие частицы силикагеля с успехом могут быть использованы для

получения смазок благодаря их способности агрегироваться в удлиненные волокна. Получаемые по методу Морвея силикагелевые загустители имеют высокую загущающую способность.

Увеличение водоупорности силикагеля

Одним из основных недостатков силикагелевых консистентных смазок является их высокая чувствительность к воде. Для устранения этого недостатка можно использовать два метода. Во-первых, можно гидрофобизировать поверхность частиц силикагеля, обрабатывая ее специальными агентами. Во-вторых, в консистентные смазки могут быть введены присадки, повышающие их водоупорность. В этом разделе рассмотрен метод повышения водоупорности исходного силикагелевого загустителя.

В лаборатории одной фирмы, проводившей экспериментальные работы с силикагелем [53], были получены два типа силикагелевых загустителей, свойства которых приведены в табл. 101. Для придания силикагелю водоупорности его обрабатывали 15—20% полисилоксановой жидкости (трихлорметилсилоксан). После адсорбции на поверхности силикагеля силиконового полимера он переставал смачиваться водой. Прокаливание обработанного силикагеля приводит к тому, что защитная полисилоксановая оболочка уже при 300° начинает разрушаться. Под действием гидратов окиси натрия или алюминия силоксановое покрытие разрушается при комнатной температуре.

При загущении силикагелем сложных эфиров двухосновных кислот упомянутые исследователи [86] рекомендуют применять в качестве агента, повышающего водоупорность, силоксановые полимеры в концентрациях от 10 до 100%, считая на силикагель.

Для повышения водоупорности силикагеля Стросс [90] пропускал через силикагель пары галоидозамещенных полисилоксанов, например, диметилдихлорсилана (0,5—5% вес.).

По методу Петерсона [77] спиртовый гель двуокиси кремния смешивают с равным количеством смеси глицериндихлоргидрина и тетраэтиленпентамина (молярное соотношение 2 : 1). При нагреве смеси с водным раствором гидроокиси натрия, взятой в эквимолекулярном количестве с аминами, до 75° силикагель приобретает олеофильные свойства. Консистентная смазка, загущенная таким силикагелем, имеет высокую водоупорность.

В ряде случаев обработку силикагеля проводят в присутствии смазочных жидкостей. Сирианни и сотрудники [85] указывают, что можно добиться полимеризации мономерного стирола на поверхности силикагеля при добавлении к маслу перед введением в него силикагеля 2% стирола. Для полимеризации стирола готовую консистентную смазку выдерживают в термостате при 100° в течение 2 дней. Подобные же результаты были получены при введении в силикагелевую смазку 0,25—2% полистирола, растворенного в хлороформе. Хлороформ удаляли из смазки при ее нагревании.

Силоксановые полимеры, используемые для гидрофобизации силикагеля, эффективно действуют при введении их в смазочные жидкости, загущаемые силикагелем [86]. Сирианни и сотрудники [86] установили, что алкидные смолы и продукты их обработки могут применяться для гидрофобизации силикагеля. Эти соединения могут вводиться как в сухой силикагель, так и в загущаемые смазочные жидкости. Готовую силикагелевую консистентную смазку выдерживают при температуре от 100 до 250° в течение 10—60 мин.

Петерсон [77] для получения силикагелевых консистентных смазок (концентрация загустителя 2—10%) вводил в них неполные амиды жирных кислот животных жиров (20—70%, считая на силикагель).

Для повышения водоупорности на поверхности силикагеля осаждают смолы, получаемые на основе аминосиланов. Аминосиланы добавляют

в масло перед введением силикагеля. Полученную суспензию с целью стабилизации смол выдерживают при 105° в течение часа.

Для получения водоупорных силикагелевых смазок предлагались различные присадки. Как правило, материалы, улучшающие смачиваемость аэрогелей двуокиси кремния маслом, повышают водоупорность силикагеля. Утверждают [58], что при введении в масло от 1 до 5% полиалкиленгликолевых жидкостей типа LB или «гидрофобных» водоупорность силикагелевых консистентных смазок улучшается. Вязкость полиалкиленгликолевой жидкости должна быть по возможности равной вязкости минерального масла. Следует, однако, иметь в виду, что полиалкиленгликоли могут смешиваться лишь с определенными типами масел [58]. Повышению водоупорности консистентных смазок, загущенных силикагелем, способствуют присадки типа лецитина и различных комплексных органических аминов.

Стросс [89] считает, что водоупорность силикагелевых смазок увеличивается при введении в них некоторых гидрофобных поверхностно-активных катионитов. Рекомендуемая концентрация катионитов изменяется в пределах от 10 до 25 % вес., считая на силикагель. К присадкам рассматриваемого типа относятся высшие алифатические амины, четвертичные аммониевые соединения, полиамины, циклические или полициклические амины и их соли, амиды, аминопроизводные, в том числе содержащие хлор, гидроксильную, эфирную, сложную эфирную, сульфо- или нитрогруппу, а также аналогичные соединения, содержащие серу, фосфор, мышьяк или сурьму.

При изготовлении силикагелевых смазок Стросс [89] практически использовал три из перечисленных выше присадок. При использовании первой присадки процесс изготовления смазки состоял в интенсивном перемешивании при 160° масла с высоким индексом вязкости (10 *г*) с силикагелем (1 *г*) и N-цетилпиперидином (0,1 *г*). Внешний вид и консистенция этой смазки в присутствии воды не изменяются в течение 4 суток. Смазка, не содержащая присадки, под действием воды разлагается за несколько секунд. Для приготовления смазок Стросс использовал, кроме того, полимеры диаллиламина и сероводорода молекулярного веса около 400, а также полимер акролеина и аммиака. При нагреве последнего с олеиновой кислотой образуется смесь солей аминов и амиды. Все рассмотренные здесь смазки сохраняют свою структуру при контакте с водой в течение достаточно длительного времени (7 дней).

Петерсон указывает, что жирные оксикислоты, одноосновные спирты, сложные эфиры жирных кислот, многоосновные спирты, неполные сложные эфиры жирных кислот и многоатомных спиртов, природные вещества, содержащие эти соединения, а также продукты их обработки могут быть использованы для увеличения водоупорности силикагелевых консистентных смазок. Концентрация таких присадок, считая на силикагель, изменяется в пределах от 0,5 до 40%. Наиболее целесообразно добавлять присадки после окончания приготовления смазки. Присадки, содержащие гидроксильную группу, могут вводиться в смазочную жидкость перед добавлением загустителя.

Эффективность действия перечисленных присадок можно показать на следующем примере. К образцам силикагелевой консистентной смазки, приготовленной на маловязком нефтяном масле и содержащей 10% загустителя, были добавлены следующие присадки: моностеарат глицерина, 12-оксистеариновая кислота, гидрированное касторовое масло, цетиловый спирт, 1,2-додекандиол, 1,10-декаметилендиол. Все консистентные смазки, содержащие присадки, относящиеся к классу оксисоединений, оказались стабильными к действию как холодной, так и горячей воды.

Петерсон [78] установил, что водоупорность консистентных смазок, содержащих коллоидальный силикагель, может быть повышена путем их термической обработки. Смазку выдерживают в течение 20—180 мин.

при температуре 165—200°. В качестве поверхностно-активных гидрофобизирующих агентов могут применяться присадки, предлагаемые Строссом [89] и Петерсоном [76], в том числе аминосоединения или алифатические органические соединения, содержащие оксигруппу. В частности, могут быть использованы некоторые амины или их производные. Наилучшие результаты дает применение амидов высших жирных кислот, получаемых конденсацией эпихлоргидрина и аммиака. В приводимых примерах рецептур силикагелевых смазок указывается на применение глицерида 12-оксистеариновой кислоты (40%) и амидов или (50%, считая на силикагель). При испытании силикагелевых смазок в присутствии воды в роликовом приборе было установлено, что стабильность смазок, содержащих гидрофобизирующие присадки, после термической обработки существенно увеличивается.

Наиболее эффективно термическая обработка сказывается в тех случаях, когда силикагель перед введением в масло обрабатывают фосфорной или борной кислотой (1—30% вес.).

Производство силикагелевых смазок

При смешении силикагеля (8%) с неполярным маслом образуется смазка, имеющая удовлетворительную консистенцию, но мелкозернистую текстуру [58]. В результате перетирания смазка становится гладкой и блестящей. Консистенция смазки при этом значительно не изменяется.

Свойства силикагелевых смазок существенно зависят от химического состава загущаемого масла. Наибольший выход смазки соответствует применению неполярных масел [58]. Использование масел, содержащих большое количество ароматических углеводородов, также позволяет увеличить выход силикагелевых смазок, однако такие смазки отличаются высокой тиксотропностью. Данные о пенетрации силикагелевых смазок, приготовленных на различных маслах и содержащих различное количество загустителя, приведены в табл. 102. Можно указать также, что при введении в маловязкие масла менее 6% силикагеля образуются коллоидно-нестабильные смазки.

При использовании различных типов силикагелей следует учитывать их свойства. Петерсон [76] указывает на неудобства применения силикагелей с большим объемным весом. Для снижения объемного веса силикагеля аэрогель двуокиси кремния смачивают низкокипящими органическими растворителями, например, ацетоном, изопентаном, бутиловым спиртом или ацетальдегидом, химически не взаимодействующими с силикагелем. После отгона растворителя при нагревании или в вакууме аэрогель приобретает форму хрупких комочков, легко размалывающихся в порошок.

Таблица 102

Пенетрация силикагелевых смазок [58]

Масло	Содержание силикагеля, %	Пенетрация после 1000-кратного перемешивания
Маловязкое селективной очистки ($\nu_{37,8^\circ} = 55$ *сст*) . . .	8,0	283—290
Брайтсток ($\nu_{37,8^\circ} = 550$ *сст*) .	6,5	276
Маловязкое ($\nu_{37,8^\circ} = 33$ *сст*)	8,2	267
Высоковязкое неочищенное .	15,0	Смазка разжижается

Стросс [89] установил, что для загущения смазочных масел целесообразно использовать аэрогели тонкого помола. В этом случае могут быть получены более гладкие и однородные консистентные смазки. Следует, однако, иметь в виду, что молотый силикагель имеет меньшую загущающую способность.

Для приготовления силикагелевых смазок Стросс использовал различные методы. В одном случае после тщательного смешения суспензию масла и силикагеля пропускали через вальцы, применяемые при перетирании красок. Другой метод предусматривает проведение структурообразования силикагеля в присутствии растворов поверхностно-активных веществ с последующей полной заменой дисперсионной среды в геле на нефтяное масло. Силикагелевые консистентные смазки могут быть получены путем приготовления гелей двуокиси кремния в поверхностно-активных веществах с последующим введением в эти гели масел и отгонкой промежуточной дисперсионной среды.

Присутствие некоторых веществ влияет на загущающую способность силикагеля по отношению к маслам. Так, например, из литературных источников [53] известно, что противозадирные присадки, особенно содержащие хлор и серу, а также парафин и некоторые амины значительно снижают загущающую способность силикагеля.

Применение гидрофобизирующих агентов [88] также снижает выход силикагелевых смазок. В этом случае для получения смазок с той же консистенцией приходится расходовать большее количество силикагеля, чем при использовании необработанного силикагеля. Сирианни и сотрудники [88] указывают, что выход силикагелевых консистентных смазок может быть увеличен путем добавки к ним 0,1—3% воды.

По имеющимся данным [41], чтобы изготовить силикагелевые консистентные смазки с пенетрацией от 310 до 385, необходимо вводить в их состав от 6 до 11% гидрофобизированного силикагеля. Для диспергирования силикагеля в масле рекомендуется применять мощные перетирочные машины (например, трехвалковую машину для перетирки краски или гомогенизатор «Мантон-Гаулин», см. гл. 6). Милбергер и сотрудники [56] использовали лопастные мешалки емкостью в 11,5 *л*, применяемые при изготовлении мороженого. Загрузка силикагеля в нагретое масло проводилась несколькими порциями с максимально возможной скоростью.

Эти исследователи [56] считают, что важнейшими факторами, определяющими свойства силикагелевых смазок, являются условия смешения масла и силикагеля. После введения в масло силикагеля пенетрация смазки при перемешивании возрастает в течение 90 мин. После этого достигается равновесное значение числа пенетрации (рис. 135).

Влияние температуры приготовления на пенетрацию силикагелевых смазок может быть проиллюстрировано данными, приведенными на рис. 136. Как видно, силикагелевые смазки при повышении температуры производства размягчаются. Консистенция одной из смазок (на силикагеле А) при температурах приготовления выше 70° остается постоянной.

По данным Милбергера и Сватика [56], перетирка позволяет улучшить коллоидную стабильность и повысить консистенцию силикагелевых смазок. Данные о влиянии механической обработки на свойства силикагелевых смазок приведены в табл. 103.

Рассмотренные выше методы производства предполагают использование готовых силикагелевых загустителей. По данным некоторых исследователей, для приготовления силикагелевых консистентных смазок можно применять гидрогели или студнеобразные осадки двуокиси кремния. Способы производства таких смазок рассмотрены далее.

После образования в водном растворе студнеобразного осадка силикагеля необходимо обеспечить вытеснение из него воды соответствующей смазочной жидкостью. Кимберлин и Смолл [49] рассматривают слу-

чай использования смазочной жидкости, растворимой в воде. Для получения гидрогеля к разбавленному раствору серной кислоты приливают силикат натрия. После промывки осадка для удаления ионов SO_4 его обрабатывают несколькими порциями глицерина до полного вытеснения из осадка воды. Во время обработки гидрогеля глицерином температуру повышают до 80—95°, что ускоряет диффузию глицерина в гидрогель и удаление из него воды. После удаления избытка глицерина и воды гель 3 часа перетирают в гомогенизаторе Симпсона, вводя небольшие количества глицерина для получения смазки требуемой консистенции. Приготовленная таким образом смазка может быть использована как уплотнительная для кранов и другой арматуры, работающей в контакте с низкокипящими углеводородами.

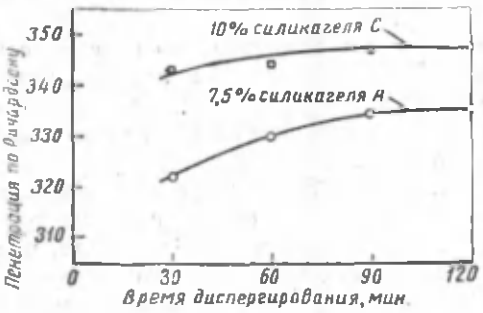


Рис. 135. Зависимость пенетрации силикагелевых смазок от времени диспергирования силикагеля в масле селективной очистки, вязкостью $\nu_{37,8°} = 55$ *сст* [56].

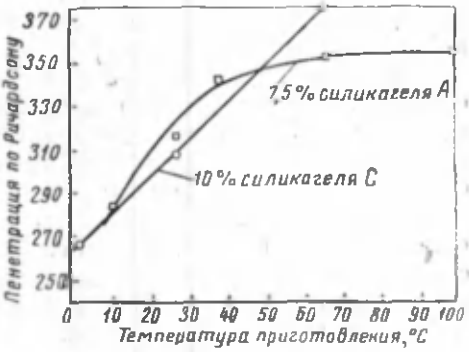


Рис. 136. Зависимость пенетрации силикагелевых смазок от температуры производства (масло селективной очистки, $\nu_{37,8°} = 55$ *сст*) [56].

Таблица 103

Влияние механической обработки на свойства силикагелевых смазок [56]

Гомогенизатор	Пенетрация		Отделение из 11,5 *кг* смазки масла, *г* в неделю
	до перемешивания	после перемешивания	
Лопастная мешалка . . .	300	313	4,3
Гомогенизатор «Кориелл» .	278	297	3,1
Перетирочная машина «Морехауз»	262	285	0,5
Микроперетирочная машина «Ланкастер»	283	308	1,0
Гомогенизатор «Мантон-Гаулин»	263	275	1,4

В некоторых случаях силикагель обрабатывают глицерином в перетирочной машине для каучука, оборудованной паровым обогревом. Температуру обработки постепенно увеличивают, что обеспечивает испарение воды и получение гладкой мазеобразной дисперсной системы глицерин — силикагель. Иногда взамен глицерина можно применять этиленгликоль. В этом случае подогрев прекращают раньше, чем испарится вся вода. Полученные таким образом консистентные смазки пригодны для применения при низких температурах в контакте с хлористым метиленом и ожи-

женной этан-этиленовой смесью. Они используются в реакторах для получения бутилкаучука. Данные о пенетрации и составе таких смазок приведены в табл. 104.

Таблица 104

Силикагелевые консистентные смазки, приготовленные на этиленгликоле [49]

Содержание компонентов, % вес.			Пенетрация	
силикагель	этиленгликоль	вода	при —25°	при —95°
10	90	0	125	22
9	57	34	—	30
9	67	24	320	36

Если смазочная жидкость не смешивается с водой, смазку можно получить следующим образом. Воду из гидрогеля вытесняют промежуточным растворителем, чаще всего ацетоном. Образующийся безводный гель диспергируют в смазочной жидкости, например, в минеральном масле, после чего промежуточный растворитель отгоняют из смазки. Помимо ацетона, могут применяться и другие растворители. Сирианни и Пуддингтон [85] предлагают вытеснять ацетон петролейным эфиром, а петролейный эфир маслом. Диспергировать силикагель в маслах можно описанными выше методами, например, перемешиванием масла и силикагеля в перетирочной машине для каучука.

В другом случае, рассматриваемом Сирианни и Пуддингтоном [85], силикагелевый загуститель получают при замещении воды в водном растворе силикагеля на этиловый спирт. Полученный материал нагревают выше критической температуры спирта в автоклаве при сверхкритическом давлении (245° при 63 *кГ/см²*). Вслед за этим из автоклава откачивают пары спирта. Образующийся студнеобразный осадок аэрогеля двуокиси кремния имеет пористую структуру. Диспергированием этого аэрогеля в масле могут быть получены стабильные консистентные смазки уже при содержании в них от 1,7 до 3,7% объемн. загустителя. Структура таких смазок несколько напоминает строение войлока. Волокна силикагелевого загустителя отличаются очень развитой поверхностью, достигающей примерно 600 *м²/г*.

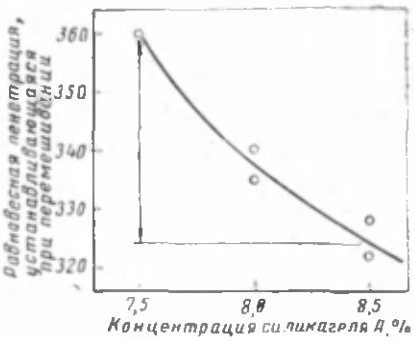


Рис. 137. Зависимость пенетрации силикагелевых смазок от концентрации загустителя [56].

Петерсон [78] указывает, что при выдерживании смеси компонентов, входящих в состав смазок, в течение 20—180 мин. при температурах от 165 до 200° загущающий эффект неорганических загустителей, в том числе силикагеля, возрастает.

На рис. 137 показано влияние концентрации силикагеля на консистенцию смазок, приготовленных на одном и том же масле селективной очистки вязкостью при 37,8° 115 *сст*. Милбергер и сотрудники [56] установили, что повышение концентрации силикагеля на 1% вес. эквивалентно снижению пенетрации смазки примерно на 35 единиц.

Эти же авторы [56] исследовали пригодность различных нефтяных и синтетических масел для приготовления силикагелевых консистентных смазок. Приводимые ими данные относятся в основном к маслам селективной очистки, имеющим различную вязкость. Как видно из рис. 138, использование масел селективной очистки и масел с большей вязкостью приводит к снижению пенетрации силикагелевых смазок. Применение масел сернокислотной очистки несколько улучшает выход силикагелевых консистентных смазок.



Рис. 138. Зависимость пенетрации силикагелевых смазок от вязкости масла [56].

Масло селективной очистки, загущенное 8% силикагеля А; температура изготовления смазки 35—38°; время диспергирования загустителя 2 часа.

Свойства силикагелевых смазок

Водоупорность. Силикагелевые смазки быстро распадаются под действием воды. Как было указано в предыдущих разделах, водоупорность смазок этого типа может быть повышена либо посредством гидрофобизации силикагеля, либо путем введения в силикагелевые консистентные смазки соответствующих присадок.

Ввиду того, что стандартный метод оценки водоупорности консистентных смазок еще не разработан, для этой цели используют различные методы. Иногда [53] водоупорность консистентных смазок оценивают путем последовательного замешивания в смазку нескольких порций воды (по 5% воды, считая на вес смазки в каждой порции). Консистентные смазки, загущенные необработанным силикагелем, при этом постепенно размягчаются. После введения в них 35% воды они распадаются с образованием полужидкой зернистой массы. В случае введения воды в смазки, приготовленные на гидрофобизированном силоксанами силикагеле, они сохраняют свою структуру.

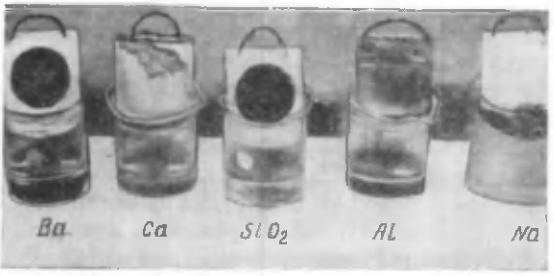


Рис. 139. Сравнительная водоупорность стабилизированных силикагелевых и мыльных смазок.

Милбергер и сотрудники [56] для испытания водоупорности силикагелевых консистентных смазок намазывали их на пластинку из нержавеющей стали, которую погружали затем на 30 мин. в кипящую воду. Результаты сравнительных испытаний по этому методу различных силикагелевых и мыльных смазок представлены на рис. 139.

Эти исследователи [56] загружали также в мешалку от пенетрометра равные количества консистентной смазки и воды и подвергали полученную смесь 600-кратному перемешиванию. Водоупорность смазок оценивали по изменению пенетрации, определяемой при помощи микропенетрометра Шелл в результате такого перемешивания. Кроме того, визуально оценивали характер образующейся водной эмульсии и наличие свободной воды. Результаты испытаний двух образцов силикагелевых консистентных смазок по этому методу приведены в табл. 105.

Принято считать, что универсальные силикагелевые консистентные смазки должны выдерживать оба описанные испытания на водоупорность.

Таблица 105

Водоупорность силикагелевых смазок [56]

Образец	Испытание в кипящей воде	Микропенетрация		Эмульгируемая вода, %	Примечание
		исходная	после 600-кратного перемешивания со 100% воды		
Силикагелевая смазка с присадкой А	Выдерживает	162	300	100	Образуется эмульсия типа «масло в воде»
Силикагелевая смазка с присадками А и В	То же	185	121	50	Внешний вид смазки после замешивания воды не изменяется

Петерсон [78] предлагает оценивать механическую стабильность силикагелевых консистентных смазок при испытании в роликовом приборе Шелл в присутствии воды. В этом случае смесь 15 *г* воды и 75 *г* смазки загружают в прибор. Изменение микропенетрации испытуемого образца определяют во время испытания через каждые 60 мин. За показатель стабильности принимают промежуток времени, в течение которого микропенетрация смазки изменяется на определенную величину.

Противоизносные свойства. Поскольку абразивные свойства кремнезема или минералов, содержащих двуокись кремния, хорошо известны, весьма важно изучить противоизносные свойства силикагелевых консистентных смазок. Джорджи [32] исследовал абразивные свойства ряда твердых веществ, замешанных либо в консистентные смазки, либо в моторное масло SAE 30. Смазочные материалы, содержащие абразивные вещества, испытывали в роликовых подшипниках. После испытания оценивали износ подшипника (по весу) и его состояние. Как было установлено, тонкодисперсный силикагель с частицами размерами от 3 до 5 μ и менее не вызывает абразивного износа подшипников качения.

Известно также [53], что при микроскопическом исследовании поверхностей трения в подшипниках, эксплуатировавшихся на силикагелевых смазках, следы абразивного износа не были обнаружены.

Милбергер и сотрудники [56] использовали для испытаний силикагелевых смазок модификацию четырехшариковой машины трения Шелл. В разработанной ими установке обычная пирамида из четырех шариков была заменена упорным шарикоподшипником. Износ определяли взвешиванием верхней и нижней обойм подшипника до и после испытания. Результаты испытаний приведены в табл. 106. Из таблицы видно, что износы подшипников при их работе на силикагелевых консистентных смазках очень невелики. Эти износы примерно одинаковы с износами подшипников, заполненных натриевыми смазками. Износы подшипников, работающих на силикагелевых консистентных смазках, в эксплуатационных условиях также очень малы.

Гейне [37] подтверждает, что при применении силикагелевых консистентных смазок повышенный износ узлов трения отсутствует. Данные испытаний на четырехшариковой машине трения «Шелл» и по износам шестерен на стенде Военно-морского флота показали, что силикагелевые смазки не отличаются по противоизносным свойствам от мыльных консистентных смазок.

Термическая стабильность. Поскольку консистентные смазки, загущенные силикагелем, при повышенных температурах не расплавляются

Таблица 106

Результаты испытаний силикагелевых смазок в упорных подшипниках качения при осевой нагрузке 20 *кг* [56]

Испытуемая смазка	Время испытания, часы	Изменение веса подшипника, *мг*	
		верхняя обойма	нижняя обойма
Загущаемое масло	4	—1,9	—1,9
Силикагелевая смазка С . .	4	—0,2	0,4
То же	27	0,5	0,0
»	100	—0,6	—0,3
»	325	—0,4	—0,1
Силикагелевая смазка А . .	100	—0,2	0,3

и сохраняют структуру, сложилось представление, что они могут применяться при крайне высоких температурах. Следует, однако, учитывать, что одним из факторов, ограничивающих применение силикагелевых смазок при высоких температурах, является термическая стабильность масла, на котором они приготовлены.

Таблица 107

Результаты испытаний силикагелевых и мыльных смазок в подшипниках качения при температуре 150° [53]

Испытуемая смазка	Время работы подшипника до разрушения, часы	
	при 10 000 *об/мин* без нагрузки	при 3800 *об/мин* и нагрузке 45 *кГ*
Силикагелевая смазка, содержащая 10% силикагеля . .	178—233	159—261
Натриевая консистентная смазка	17	241
Натриевая консистентная смазка с добавкой 5% силикагеля	27	230

Для оценки работоспособности силикагелевых смазок при повышенных температурах были проведены специальные испытания [53]. Небольшие шариковые подшипники, заполненные консистентными смазками, испытывались при температуре 150° без добавления смазки во время испытаний до полного разрушения подшипника. Как видно из результатов, представленных в табл. 107, сроки службы подшипников, заполненных силикагелевыми и натриевыми консистентными смазками, сопоставимы между собой.

Гейне [37] утверждает: «Испытания на стенде типа CRC при 10 000 *об/мин* и 120° показали, что силикагелевые смазки обеспечивают работу подшипников в течение более длительного срока, чем лучшие мыльные смазки».

По данным Милбергера и сотрудников [56], эксплуатационные испытания силикагелевых консистентных смазок в условиях высоких температур показали, что механическая стабильность их сильно зависит от типа силикагелевого загустителя и присутствия в смазках присадок. Существенное влияние на изменение свойств этих смазок оказывают как повышенная температура, так и интенсивность механической обработки смазок.

После охлаждения при перемешивании двух силикагелевых смазок различных типов, нагретых до 205°, одна из них полностью потеряла пластичность, а другая только размягчилась. Изменение пенетрации этих смазок при повышенной температуре показано на рис. 140. Поскольку чрезмерное размягчение смазок при циклическом нагревании — охлаждении нежелательно, были предприняты попытки получить улучшенные силикагелевые консистентные смазки, стабильные к резким изменениям температуры. Результаты испытаний таких смазок представлены на рис. 141.

Гейне [37] указывает, что «при выдерживании силикагелевых консистентных смазок в течение длительного времени при повышенной температуре их механическая стабильность ухудшается. Однако это не связано с полным разрушением структуры смазок».

Механическая стабильность. Механическая стабильность силикагелевых консистентных смазок исследовалась Милбергером и сотрудниками [56]. Один из применяемых ими методов заключался в определении изме-

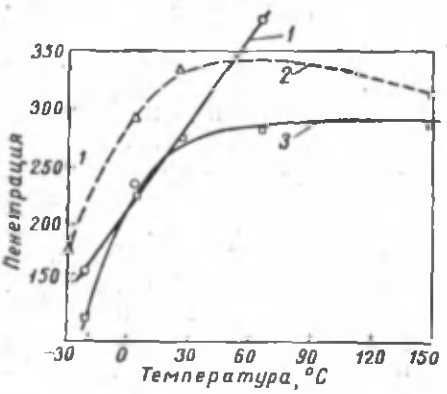


Рис. 140. Зависимость пенетрации консистентных смазок от температуры.

1 — натриевая смазка; *2* — силикагелевая смазка А; *3* — силикагелевая смазка С; силикагелевая смазка С и натриевая смазка — на масле сернокислотной очистки, $\nu_{37,8^\circ} = 195$ *сст*; силикагелевая смазка А — на масле селективной очистки, $\nu_{37,8^\circ} = 440$ *сст*.

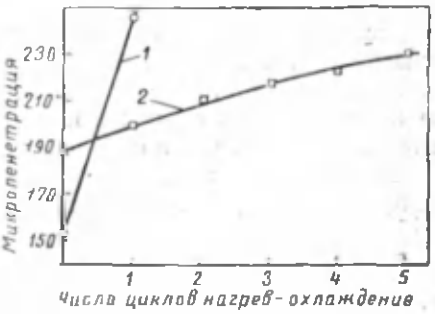


Рис. 141. Изменение микропенетрации силикагелевых смазок при циклическом нагревании — охлаждении.

1 — гидрофобизированная силикагелевая смазка А; *2* — гидрофобизированная, термически стабильная силикагелевая смазка А.

нения свойств смазок при их разрушении в стандартной мешалке от пенетрометра. Как видно из данных, приведенных в табл. 108, механическая стабильность смазок при разрушении в мешалке зависит от технологии их производства. Эти же исследователи определяли механическую стабильность силикагелевых смазок при разрушении их в роликовом приборе Шелл. Результаты этих исследований, представленные в табл. 109, показывают, что на механической стабильности силикагелевых смазок в сильной степени сказывается наличие в них некоторых присадок.

Таблица 108

Механическая стабильность силикагелевых смазок, приготовленных при разных температурах [56]

Температура варки, °С	Пенетрация после перемешивания при числе двойных ходов мешалки					
	0	60	2500	5000	7500	10 000
37,8	319	334	327	324	325	323
65	335	342	327	319	324	316
120*	267	319	333	335	338	342**

* Смазка гомогенизировалась после охлаждения.

** После отдыха в течение 20 час. пенетрация снизилась до 298.

Таблица 109

Механическая стабильность силикагелевых смазок при разрушении в роликовом приборе Шелл [56]

Загуститель	Микропенетрация		
	до разрушения	после разрушения	изменение
Силикагель А	162	191	+29
Силикагель А с добавкой специальных присадок	181	171	—10

Коллоидная стабильность. Милбергер и сотрудники [56] установили, что коллоидная стабильность силикагелевых смазок зависит от их состава и технологии производства. Существенно влияет на оценку коллоидной стабильности этих смазок методика испытаний.

Если выдерживать образцы силикагелевых смазок при повышенной температуре, в конусах из металлической сетки наблюдается лишь незначительное отделение масла. Однако во время испытания образцов тех же консистентных смазок в приборе Гершеля отделение масла было значительно больше, чем в случае мыльных консистентных смазок.

Метод оценки коллоидной стабильности смазок, в наибольшей степени моделирующий условия реального хранения, заключается в следующем. В ведре вместимостью 17 *кг* помещают 11 *кг* испытуемой консистентной смазки. На поверхности смазки выдавливают конусообразную ямку глубиной 15 *см*. Выделяющееся в ямку масло через каждые 7 дней отсасывают при помощи пипетки. Согласно требованиям большинства спецификаций отделение масла не должно превышать 3 *г* в неделю. Как было установлено при испытании силикагелевых смазок по этому методу, отделение из них масла определяется вязкостью масла, на котором они приготовлены. Из данных, приведенных на рис. 142, видно, что для приготовления смазок, выделяющих не более 3 *г* масла в неделю, следует использовать масла вязкостью не ниже 220 *сст* при 37,8°.

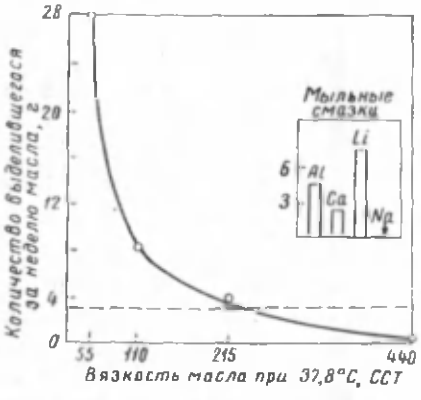


Рис. 142. Зависимость коллоидной стабильности силикагелевых смазок от вязкости масла, входящего в их состав (пенетрация смазок одинакова).

Милбергер и сотрудники [56] установили, однако, что при изменении технологии производства можно получить достаточно коллоидно стабильные силикагелевые смазки на маслах с меньшей вязкостью. Данные о зависимости коллоидной стабильности силикагелевых смазок от методов производства представлены в табл. 110. Гейне [37] указывает, что полученная им силикагелевая смазка, содержащая 8% загустителя, после механической обработки в трехроликовой перетирочной машине или коллоидной мельнице приобретает высокую коллоидную стабильность. Данные о величине вязкости масла, использованного им для получения этой смазки, отсутствуют.

Грант и Кюри [34] установили, что при испытании силикагелевой смазки, полученной путем загущения силиконовой жидкости, отделение масла из образца, выдерживаемого в конусе из металлической сетки

при 150°, за 24 часа составляет 1 %. Концентрация загустителя в смазке не указана, пенетрация ее равна 240.

Таблица 110

Влияние технологии производства на коллоидную стабильность силикагелевых смазок

(смазки приготовлены на масле вязкостью 160 *сст* при 37,8°)

Метод производства	Пенетрация			Отделение масла из 11 *кг* смазки, *г* в неделю
	до перемешивания	после 60-кратного перемешивания	увеличение пенетрации	
Лопастная мешалка . .	300	313	13	4,3
Гомогенизатор «Корнелл»	278	297	19	3,1
Перетирочная машина «Морехауз»	262	285	23	0,5
Микроперетирочная машина «Ланкастер» . .	283	308	25	1
Гомогенизатор «Мантон-Гаулин»	263	275	12	1,4

Антиокислительная стабильность. Силикагелевые консистентные смазки не отличаются по антиокислительным свойствам от смазок других типов. Так, например, Гейне [37] указывает: «При оценке окисляемости силикагелевых смазок, приготовленных на маслах сернокислотной или селективной очистки, снижение давления при испытании в течение 100 час. не превышает 0,07—0,21 *кГ/см*². Присутствие некоторых антиокислительных присадок аминного типа вызывает изменение цвета силикагелевых смазок, что связано с взаимодействием между ингибиторами и следами некоторых примесей, присутствующих в силикагелях.

Милбергер и сотрудники [56] установили, что гидрофобизированные силикагелевые смазки весьма химически стабильны и, кроме того, имеют хорошую приемистость к антиокислительным присадкам, присутствие антиокислителей практически не сказывается на их свойствах.

Защитные свойства. Силикагелевые консистентные смазки, как правило, в присутствии влаги имеют плохие защитные свойства. Гейне [37] приводит несколько случаев ржавления металлических деталей при применении таких консистентных смазок. Стальные пластинки, покрытые силикагелевой смазкой, выдержанные в камере влажности в течение короткого времени, покрываются ржавчиной. Наблюдается также ржавление шариковых и роликовых подшипников во время или после окончания лабораторных испытаний в них силикагелевых смазок. Наконец, известно, что в результате продолжительных эксплуатационных испытаний смазок этого типа на подшипниках ступиц колес и деталях шасси автомобилей появляются следы коррозии. Гейне [37] утверждает: «ингибиторы ржавления, обычно применяемые в мыльных консистентных смазках, не улучшают защитных свойств силикагелевых смазок».

Применение силикагелевых смазок

По-видимому, наиболее перспективной областью применения силикагелевых смазок является использование их для смазки промышленного оборудования. Силиконовые жидкости, загущенные силикагелем, применяют в качестве уплотнительных смазок в тех случаях, когда пар, коррозионноопасные агенты или высокая температура вызывают быстрое разрушение органических смазок.

Милбергер и сотрудники [56] указывают на применение рассматриваемых смазок в шариковых и роликовых подшипниках, узлах трения ли-

тейных ковшей, текстильном оборудовании, клапанном механизме двигателей внутреннего сгорания, вибрационных грохотах, подшипниках загрузочных машин обжигательных печей, узлах трения шасси автомобилей и сельскохозяйственных машинах. Имеются также данные о возможности применения их в качестве универсальных консистентных смазок.

Применение силикагелевых смазок в тяжело нагруженных шариковых подшипниках не всегда дает положительные результаты. При использовании силикагелевых консистентных смазок, как и смазок других типов, необходимо избегать чрезмерно плотного заполнения узлов трения смазочными материалами [56].

Рубин и Мостеллер [83] упоминают, что согласно требованиям ВВС США консистентные смазки должны обеспечивать работу смазываемых механизмов в течение сотен часов при температурах от +205—230° до —55°. Силикагелевые смазки, получаемые загущением силиконовых жидкостей (температура вспышки 315°, температура застывания —45°), не в полной мере удовлетворяют этим требованиям. Смазка этого типа, загущенная 10% силикагеля, обеспечивала при 230° работу подшипника в течение 103 час., а смазка, содержащая 25% загустителя, в течение 9 час.

Для получения смазок, химически стойких по отношению к различным агрессивным жидкостям и газам, в качестве загущаемой среды могут быть взяты различные смазочные жидкости.

Фернанд и Пуддингтон [26] с целью приготовления уплотнительных смазок загущали глицерин 15—25% силикагеля. Следует отметить, что в случае загущения силикагелем (18%) силиконовых жидкостей могут быть получены более стабильные уплотнительные смазки.

Кимберлин и Смолл [49] рассматривают различные смазочные жидкости, пригодные для изготовления неорганических смазок. Смазки, не растворимые в углеводородах или продуктах их хлорирования, можно готовить загущением глицерина или гликолей. Для получения смазок, стойких по отношению к серной кислоте, жидкому хлору или жидкому брому, в качестве загущаемой среды может быть использована серная кислота. В числе других жидкостей, пригодных для производства специальных силикагелевых смазок, можно упомянуть фосфорную или кремниевую кислоты и их сложные эфиры (например, крезилфосфат или крезилортосиликат), монолаурат сорбита, нитробензол, триэтаноламин и, конечно, полисилоксановые жидкости.

Мыльно-силикагелевые смазки

Идея о возможности введения силикагеля в мыльные консистентные смазки была высказана в конце сороковых годов [53] в следующей форме: «Во многих случаях при добавлении небольших количеств силикагеля к обычным мыльным смазкам на нефтяных маслах их температура каплепадения, зависимость консистенции от температуры и стабильность могут быть улучшены». В табл. 111 приведены данные, характеризующие изменение консистенции натриевых смазок при добавлении к ним силикагеля.

Возвращаясь к данным, приведенным в табл. 107, можно указать, что введение 5% силикагеля в натриевую смазку слабо сказывается на сроке службы смазки в быстроходных подшипниках качения.

Морвей [63] установил, что стабильность кальциевых смазок при высоких температурах увеличивается, если к ним добавлять тонкодисперсный силикагель. Содержание загустителей в этих смазках изменяется в пределах от 2,8 до 40% для кальциевого мыла и от 0,2 до 15% для силикагеля. Загущенные таким образом смазки применяют в механизмах текстильных машин.

В силикагелевые смазки также иногда вводят некоторое количество мыльных загустителей. Кимберлин и сотрудники [49] упоминают о возможности приготовления силикагелевых смазок, содержащих небольшие количества мыл высших жирных кислот.

Таблица 111

Зависимость консистенции натриевых смазок от содержания в них силикагеля [53]

Основная смазка	Содержание силикагеля, %	Пенетрация		Изменение пенетрации
		при 25°	при 175°	
Брикетная натриевая смазка для кулисного механизма паровозов	0	74	389	315
	5	54	275	221
	10	40	149	109
Натриевая смазка для подшипников качения . . .	0	188	378	190
	5	117	313	196
	10	74	198	124

5. ГИДРООКИСИ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ КАК ЗАГУСТИТЕЛИ В КОНСИСТЕНТНЫХ СМАЗКАХ

Несмотря на то, что предложения об использовании для загущения смазочных масел гидроокисей различных металлов известны достаточно давно, сведения о свойствах и применении таких смазок отсутствуют. Методы производства загустителей этого типа будут рассмотрены ниже. Для производства подобных смазок могут быть взяты смазочные жидкости различных типов.

Стросс и сотрудники [92] установили, что в результате гидролиза алкоголятов многовалентных металлов, растворенных или диспергированных в смазочных маслах, образуются гели гидроокисей металлов, более эффективно загущающие масла, чем соответствующие аэрогели. Для проведения гидролиза смесь масла и алкоголятов обрабатывают небольшими порциями воды при температурах от 20 до 95°. Требуемое количество воды в некоторых случаях может вводиться в масло в виде насыщенного водой воздуха или раствора в ацетоне.

Первый этап приготовления смазки состоит в получении этилата кальция посредством обработки стружек кальция избытком кипящего этилового спирта. Раствор 158 частей этилата кальция смешивают с 20 частями смазочного масла. Затем добавляют 5 частей воды и для удаления спирта и избытка воды температуру смеси при перемешивании повышают до 135°. Образующуюся при этом гидроокись кальция диспергируют в масле при помощи перетирочных машин. Готовая консистентная смазка содержит около 10% загустителя. Она имеет хорошие низкотемпературные свойства и не изменяется при действии кипящей воды, чем выгодно отличается от негидрофобизированных силикагелевых смазок или смазок, загущенных окисью алюминия.

Упомянутые исследователи [92] описывают производство консистентных смазок, загущенных гидроокисью алюминия, следующим образом. Алюминиевый порошок промывают для обезжиривания хлороформом. 18 частей порошка смешивают с 0,133 частями иодида ртути и 1,5 частями иода. Затем к алюминиевому порошку при охлаждении, не допуская бурного развития реакции, добавляют 230 частей обезвоженного вторичного бутилового спирта. После прекращения выделения водорода реакционную смесь подогревают на паровой бане в течение 1,5 часа. Приготовив смесь равных по весу количеств бутилата алюминия и маловязкого масла, нагревают ее до 80°. При быстром перемешивании горячую смесь продувают воздухом, насыщенным влагой. Когда завершится гидролиз бутилата алюминия, смесь подогревают при перемешивании для удаления спирта

и избытка воды. На этом процесс производства консистентной смазки, загущенной гидроокисью алюминия, заканчивается.

Иногда для повышения водоупорности смазок в загущаемое масло добавляют 2% вес. стеариновой кислоты. В этом случае содержание в консистентной смазке гидроокиси алюминия составляло 16%. В смазке, не содержащей стеариновой кислоты, содержалось 10% загустителя. Данные о консистенции смазок не приводятся, но можно предполагать, что присадка снижает загущающее действие гидроокиси алюминия.

Стросс и другие [92] напоминают, что консистентные смазки, загущенные гидроокисью кальция, бария или стронция, имеют щелочной характер. Это, по-видимому, обусловливает особые антикоррозионные и антиокислительные свойства подобных смазок. Присутствие упомянутых гидроокисей способствует нейтрализации кислот, образующихся при окислении или разложении масла.

Консистентные смазки, содержащие гидроокись кальция, чрезвычайно чувствительны к действию агентов, повышающих водоупорность [92]. Например, для гидрофобизации силикагелевых смазок в них вводят 5% вес. поверхностно-активных агентов, предотвращающих разрушение их структуры под действием воды, а смазки, загущенные гидроокисью кальция, эффективно стабилизируются при введении в них всего 0,5% гидрофобизирующих поверхностно-активных веществ (считая на вес загустителя).

Абрамс и Стросс [1] предлагают использовать ряд присадок кислотного характера, повышающих водоупорность смазок, загущенных гелями окиси алюминия или безводного гидрата окиси цинка. К таким присадкам относятся жирные фосфоновые и сульфоновые кислоты. Эти исследователи установили, что введение более 20% вес. кислоты (считая на загуститель) в смазку приводит к сильному размягчению последней, что во многих случаях препятствует ее нормальному применению.

Петерсон [78], работающий над улучшением процессов производства неорганических консистентных смазок, предлагает использовать смешанные силико-алюминиевые гидрогели, содержащие около 10% Al_2O_3. Такой загуститель добавляют к масляному раствору стеарата алюминия. Смесь выдерживают в течение 30 мин. при 190° и затем перетирают для получения смазки с минимальной пенетрацией. Готовая смазка содержит около 6% вес. силико-алюминиевого геля и 2% вес. стеарата алюминия. Свойства этой смазки при воздействии на нее в течение 50 час. горячей воды не изменяются.

6. ПРОДУКТЫ ОБРАБОТКИ ГЛИНЫ КАК ЗАГУСТИТЕЛИ В КОНСИСТЕНТНЫХ СМАЗКАХ

В качестве загустителей смазочных жидкостей используются различные продукты, получаемые при химической и физической обработке глин. Большинство глиняных загустителей получают на основе природных глин, хотя имеются сведения о возможности применения для этих целей синтетических глин или цеолитов.

Первым глиняным загустителем, получившим широкое распространение в производстве консистентных смазок, явился органофильный бентонит, применительно к которому мы и начнем рассмотрение глиняных смазок.

История смазок на глиняных загустителях

В 1946 г. Хаузер [36] опубликовал данные о том, что продукты обработки некоторых глин способны к структурообразованию в органических жидкостях. К таким глинам относятся бентониты, сапониты, аттапульгиты, цеолиты и фуллерова земля. Наилучшие результаты получены в случае

использования глин, обладающих анионобменной способностью, превышающей 25. Высококачественные загустители были получены при обработке глин аминами, содержащими не менее 10 углеродных атомов в молекуле.

Возможность применения подобных загустителей в производстве консистентных смазок была установлена Жорданом [46]. Следует, однако, отметить, что еще до получения им соответствующего патента при производстве смазок известное применение нашли загустители, именуемые «бентонами», т. е. продукты обработки бентонитовых глин.

Структура «бентонов» и смазок, полученных на их основе

Наибольший интерес, по-видимому, представляет механизм взаимодействия органических радикалов и глин. Гизекинг [33] и Гендрикс [38] указывают, что органические молекулы, присоединяемые к бентониту, в результате анионобменной реакции более или менее полностью покрывают поверхность пластинчатых кристаллитов глины, причем некатионная часть органических молекул удерживается силами адсорбции Жордан [44] утверждает, что в тех случаях, когда цепи органических молекул занимают больше 50 % площади поверхности пластинчатых кристаллитов, последние не могут сблизиться друг с другом больше, чем на толщину двух углеводородных цепей. Это, несомненно, учитывается при получении товарных бентонов, обладающих ярко выраженными органофильными свойствами и состоящими из параллельно ориентированных пластинок монтмориллонита.

В процессе структурообразования дисперсионная среда должна проникать между этими чешуйками или пластинками для ускорения их диспергирования. Согласно Жордану [44] «Этот процесс для частично обработанной глины зависит от двух факторов: 1) высокой энергии адсорбции жидкости на необработанной поверхности глины и 2) высокой энергии сольватации жидкости на обработанной органическими соединениями поверхности глины.

Степень сольватации зависит по крайней мере от трех факторов: 1) доли поверхности частиц глины, покрытой органическими соединениями; 2) анионобменной способности глины после обработки ее органическими катионами и 3) природы дисперсионной среды смазки».

Степень набухания бентонов в различных жидкостях изменяется в значительных пределах. Хуже всего растворение бентонов происходит в неполярных жидкостях. Наиболее эффективными растворителями являются полярные и органофильные соединения. Смешением полярных и неполярных жидкостей могут быть получены достаточно эффективные растворители. Это обстоятельство Жордан [44] приписывает тому, что полярная жидкость, адсорбируясь на немодифицированной поверхности пластинок глины, способствует их полной органофилизации и улучшает их диспергируемость в неполярных углеводородных жидкостях.

Основываясь на этих фактах, можно использовать для облегчения диспергирования загустителя при производстве бентонитовых смазок так называемые диспергирующие добавки. Они представляют собой относительно низкомолекулярные жидкости, как смешивающиеся с жидкими углеводородами, так и не растворимые в смазочных маслах. При отсутствии диспергирующих добавок необходима затрата дополнительной энергии на разделение пластинок для полного смачивания их маслом или смазочной жидкостью. В случае применения диспергирующих добавок смазка после механической обработки приобретает хороший внешний вид. Загущающий эффект бентонитовых загустителей при этом возрастает.

После полной органофилизации пластинок бентона адсорбированный на них слой смазочного масла оказывается связанным очень прочно, что определяет высокую коллоидную стабильность бентонитовых смазок.

Бентонитовые загустители в отличие от мыл высших жирных кислот не подвержены фазовым изменениям в весьма широком интервале температур. В связи с этим бентонитовые смазки при высоких температурах не разжижаются.

Электронмикрофотография дисперсной фазы одной из бентонитовых смазок приведена выше, на рис. 15.

Сырье, используемое в производстве бентонитовых смазок

При производстве бентонитовых смазок жидкие смазочные материалы, обычно нефтяные масла, загущают «бентоновым» порошком. В некоторых случаях могут также применяться диспергирующие добавки и различные присадки.

Из существующих товарных бентонов для получения консистентных смазок рекомендуется применять «Бентон 34». Цифра 34 приблизительно соответствует числу углеродных атомов в молекулах органических соединений, используемых для обработки бентонита. Производство бентона из вайомингской бентонитовой глины рассмотрено в литературе [3]. Прежде всего глину диспергируют в воде. Из водной суспензии глины при помощи двух последовательно установленных центрифуг непрерывного действия удаляют посторонние примеси. Водную суспензию очищенной глины обрабатывают аминами. Обработку продолжают до окончания флоккуляции и осаждения аминированной бентонитовой глины — бентона. Полученный осадок фильтруют, высушивают и тщательно измельчают. По имеющимся сведениям, «Бентон 34» представляет собой диметилдиоктадециламмониевый бентонит.

Смазочные масла и присадки, используемые в производстве бентонитовых смазок, рассмотрены в предыдущих главах. К диспергирующим добавкам относятся некоторые жидкости, например, ацетон и метанол.

Технологическое оборудование, используемое в производстве бентонитовых смазок

Суспензии бентонитовых глин в маслах получают в емкостях, оборудованных мощными мешалками и насосами для перекачки суспензии к перетирочным установкам. Необходимо иметь также дозеры или другие устройства, регулирующие подачу суспензии к перетирочным машинам. По-видимому, наиболее просто регулировать подачу суспензии путем возврата части перекачиваемого материала обратно в резервуар.

На некоторых заводах масляные суспензии глины подогревают, используя для этого котлы, оборудованные паровой рубашкой. Все мешалки, применяемые в процессе приготовления бентонитовых смазок, должны быть оборудованы скребками.

Поскольку для диспергирования бентонитовых загустителей в масле необходима интенсивная гомогенизация, с этой целью обычно применяют перетирочные машины. Финлейсон и сотрудники [28] использовали в производстве бентонитовых смазок трехроликовую машину для перетирки красок и коллоидную мельницу «Премьер». Окружная скорость ротора этой перетирочной машины может достигать 3000 *м/мин*, однако чрезмерный нагрев обрабатываемого материала, вызывающий обугливание бентонитовых смазок, заставил снизить окружную скорость ротора до 1500 *м/мин*. Зазор между статором и ротором в коллоидной мельнице составляет 0,005 *см*.

На заводах для диспергирования бентона в маслах применяют различные перетирочные машины и гомогенизаторы. Одной из первых применявшихся в этих целях установок является перетирочная машина «Морехауз», модель В-1405. Эта установка оборудована двумя карборундовыми жерновами, один из которых неподвижен, а другой вращается со ско-

ростью 3600 *об/мин*. Зазор между ними можно регулировать в определенных пределах. Применение таких перетирочных машин дает возможность выпускать от 180 до 1000 *кг* бентоновых смазок в час. Перетирочные машины оборудованы редукторами, которые позволяют повысить скорость вращения роторов машин до 5400 *об/мин* и соответственно значительно увеличить их производительность.

Для приготовления бентонитовых консистентных смазок с успехом применяют гомогенизатор «Три-Гомо» (см. гл. 6). Модель № 10 этого гомогенизатора обеспечивает обработку 400 *кг/час* смазки. Диспергирующее устройство гомогенизатора состоит из металлических ротора и статора. Используют также гомогенизатор «Мантон-Гаулин». Интенсивное перемешивание загустителя и масла в этой установке осуществляется продавливанием суспензии через узкие зазоры под давлением до 350 *кг/см*^{2}. Производительность гомогенизаторов «Мантон-Гаулин» достигает 13 600 *кг/час*.

Проведенные экспериментальные работы свидетельствуют о возможности применения лабораторных перетирочных машин «Морехауз», гомогенизаторов «Три-гомо» [14], а также коллоидной мельницы «Шарлотте» № 3 [15] для получения бентонитовых смазок.

Данные, обобщенные в табл. 112, свидетельствуют о том, что перетирочные машины существенно различаются по эффективности действия, особенно в случае отсутствия вспомогательных диспергирующих добавок. Из таблицы видна высокая эффективность диспергирующих добавок. Хорошее диспергирование «Бентона 34» без использования вспомогательных диспергаторов достигается при применении коллоидной мельницы «Шарлотте», однако лишь при условии ее работы с малой производительностью.

Влияние скорости пропускания через перетирочные машины на консистенцию бентонитовых смазок показано в табл. 113. В этом случае зазоры между ротором и статором в перетирочных машинах «Морехауз»

Таблица 112

Зависимость пенетрации механически обработанных бентонитовых смазок от величины зазора между ротором и статором гомогенизатора [14, 15]

Зазор, *мм*	Содержание		Пенетрация смазок, обработанных в гомогенизаторах		
	«Бентона 34»	диспергирующей присадки	«Морехауз»	«Три-Гомо»	«Шарлотте»
		Ацетона			
0,025	8	0	Полужидкая смазка	375	—
0,025	7	1,5	316	285	—
0,051	7	1,5	309	290	—
0,102	7	1,5	308	311	—
		Метанола			
0,025	9	0	—	—	309
0,025	9	0,7	—	—	—
0,038	9	0	—	—	310
0,038	9	0,7	—	—	208
0,051	9	0	—	—	314
0,051	9	0,7	—	—	204
0,064	9	0	—	—	320
0,064	9	0,7	—	—	203
0,076	9	0	—	—	330
0,076	9	0,7	—	—	204
0,10	9	0	—	—	341
0,102	9	0,7	—	—	200
0,127	9	0	—	—	340
0,127	9	0,7	—	—	217
0,152	9	0,7	—	—	219

и «Три-Гомо» равнялись 0,0025 *см*, а в коллоидной мельнице «Шарлотте» 0,0064 *см*.

При использовании этих же гомогенизаторов в случае увеличения зазоров может быть достигнуто существенное увеличение выпуска смазок без изменения их консистенции.

Таблица 113

Зависимость пенетрации механически обработанных бентонитовых смазок от производительности гомогенизатора [14, 15]

Производительность, *кг/мин*	Пенетрация смазок, обработанных в гомогенизаторах			
			«Шарлотте»	
	«Морехауз»	«Три-Гомо»	смазка без присадки	смазка с присадкой метанола (0,7%)
0,127	309	281	—	—
0,177	316	285	—	—
0,227	307	286	—	—
0,281	307	288	—	—
0,331	304	298	—	—
1,644	324	—	—	—
0,091	—	—	280*	—
0,227	—	—	341	214*
0,454	—	—	378	214
0,862	—	—	410	217
1,089	—	—	420	225
1,361	—	—	408	232
1,588	—	—	430	225
1,860	2	2	395	233

* Фактическая производительность, по-видимому, значительно ниже вследствие увеличения давления при обработке смазок с большой вязкостью.

Диспергирующие добавки в производстве бентонитовых смазок

Для увеличения выхода и ускорения производства бентонитовых смазок используют добавки некоторых полярных жидкостей, играющих роль диспергирующих агентов. При применении таких добавок снижаются затраты механической энергии на диспергирование «Бентона 34» в смазочных маслах.

Эффективность введения диспергирующих добавок перед перетиранием бентонитовых смазок может быть проиллюстрирована данными, приведенными на рис. 143. В случае использования таких добавок (метанола) смазка при прочих равных условиях быстро загустевает.

Жордан и сотрудники [45] установили, что при загущении маловязкого белого минерального масла октадециламмониевым бентонитом образуется мутная непрозрачная маловязкая суспензия. При добавке 5% бутилацетата, ацетона или бутилового спирта она превращается в твердый прозрачный гель с пенетрацией 120.

Иногда наряду с органическими полярными диспергирующими добавками используется вода. Присутствие уже весьма небольших количеств воды вызывает помутнение бентонитовых смазок. Содержание воды в 2300 *кг* бентонитовой смазки обычно не превышает 0,25—0,5 *л*.

Наиболее часто в качестве диспергирующих добавок применяют ацетон и метанол. Вода обычно используется в виде смеси с другими жидкостями. Существенными недостатками ацетона является низкая температура вспышки и высокая стоимость.

В табл. 114 приведены некоторые характеристики эффективных диспергирующих добавок и указана их оптимальная концентрация в бентонитовых смазках. В этой же таблице приведены данные о стоимости таких добавок в пересчете на 100 *кг* смазки и о величине пенетрации бентонитовых смазок, содержащих соответствующие добавки. Для приготовления рассматриваемых смазок масло из нефтей побережья Мексиканского залива ($\nu_{37,8^\circ} = 225$ *сст*, индекс вязкости 68) загущали 9% «Бентопа 34». На рис. 144 отчетливо видно влияние концентрации диспергирующих добавок на консистенцию бентонитовых смазок.

Относительное содержание диспергирующих добавок и основного загустителя «Бентопа 34» зависит от концентрации загустителя в смазке. Соот-

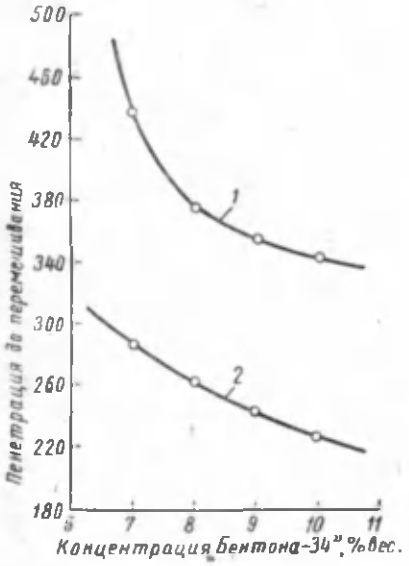


Рис. 143. Зависимость пенетрации бентонитовых смазок от концентрации «Бентона 34».

1 — без присадок; *2* — с присадкой метанола.

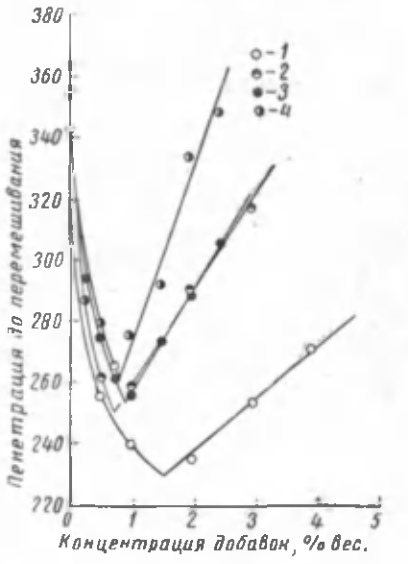


Рис. 144. Влияние диспергирующих добавок на пенетрацию бентонитовых смазок.

1 — ацетон; *2* — метанол; *3* — метилцеллозольв; *4* — моноэтиловый эфир диэтиленгликоля.

Таблица 114

Диспергирующие добавки к бентонитовым консистентным смазкам [8]

Добавки	Удельный вес, d_{20}^{20}	Температура вспышки, °С	Оптимальная концентрация, %	Стоимость, считая на 100 *кг* смазки, доллары	Пенетрация смазки, соответствующая оптимальному содержанию добавки, до перемешивания
Монометиловый эфир этиленгликоля (метилцеллозольв)	0,9663	46	0,89	0,433	254
Моноэтиловый эфир диэтиленгликоля (растворитель «карбитол») . .	1,0273	97	0,80	0,362	261
Метиловый спирт	0,7924	18	0,71	0,110	250
Ацетон	0,7910	—9,5	1,52	0,369	230

ношение между этими компонентами в смазке может быть выражено следующим уравнением [10]:

$$W_m = 0{,}315 - 0{,}035\,W_b,$$

где W_m — весомая концентрация метилового спирта;
W_b — весомая концентрация «Бентона 34».

Зависимость консистенции бентонитовых смазок, загущенных различным количеством «Бентона 34», от содержания метилового спирта показана на рис. 145. Концентрация диспергирующих добавок практически не зависит от вязкости масла, используемого для производства смазки [11].

Изучение диспергируемости «Бентона 34» в присутствии диспергирующих добавок привело к интересным выводам [12]. Как видно из рис. 146, консистенция бентонитовых смазок, содержащих 0,7% метилового спирта, почти не зависит от интенсивности их гомогенизации.

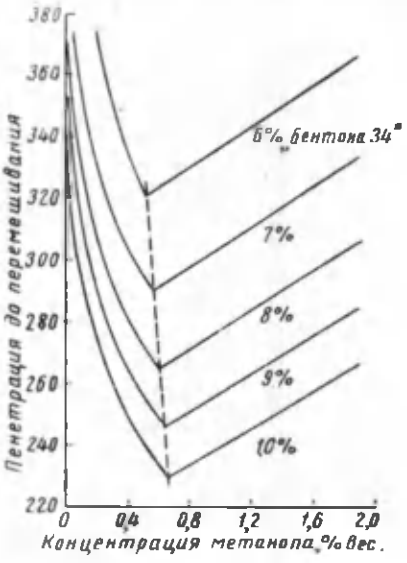


Рис. 145. Зависимость пенетрации бентонитовых смазок от концентрации диспергирующей добавки (метанола).

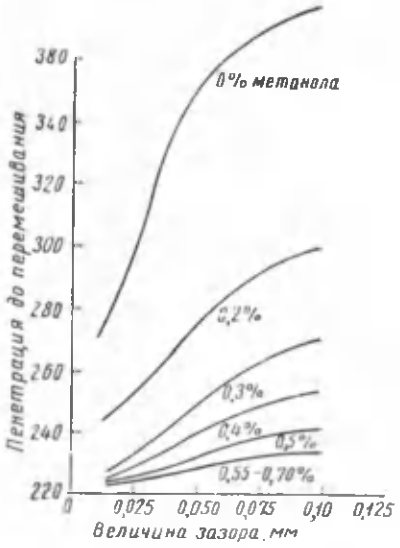


Рис. 146. Зависимость пенетрации бентонитовых смазок от величины зазора между ротором и статором гомогенизатора.

Основные факторы, влияющие на производство бентонитовых смазок

Данные о влиянии различных факторов на процесс производства и качество бентонитовых смазок весьма скудны.

Следует считать установленным, что концентрация загустителя существенно влияет на технологию изготовления смазок. В случае необходимости приготовления смазок с различной консистенцией обычно изменяют концентрацию загустителя. Диспергирующие добавки вводят, как правило, после окончания смешения масла с загустителем. В некоторых случаях их вводят в масляные суспензии, содержащие 12—15% загустителя («Бентон 34»), которые после этого разбавляют необходимым количеством масла.

Методика диспергирования твердого загустителя в смазочных жидкостях также может существенно изменяться. На некоторых заводах для этого применяют лопастные мешалки, вращающиеся со скоростью около 30 *об/мин*. Если необходимо более интенсивное перемешивание, можно использовать установки других типов (гомогенизаторы, коллоидные мельницы и т. п.).

В большинстве случаев диспергирование «Бентона 34» в масле осуществляют при комнатной температуре. На некоторых заводах смазку в процессе производства подогревают. В связи с этим Фарисс [25] указывает: «Нагрев смеси «Бентона 34» с минеральным маслом выше 95—120° дает несколько необычные результаты. Иногда при этом могут быть получены чрезвычайно стабильные гели, не отличающиеся от образующихся при механическом диспергировании загустителя в масле. В случае термического диспергирования «Бентона 34» необходимо использовать масла с очень низким индексом вязкости. Необходимость применения масел с низкими индексами вязкости не имеет, по-видимому, общего характера, а связана с недостаточной изученностью процессов производства бентонитовых смазок.

Некоторые масла пригодны для загущения «Бентоном 34» на холоду при условии введения в них диспергирующих агентов. Однако нагревание выше 120° приводит к разрушению этих смазок. Некоторые исследователи связывают указанное явление с испарением влаги из «Бентона 34». При добавлении к смазке после ее охлаждения ниже 95° воды структура смазки восстанавливается. Количественные данные об испарении воды из бентонитовых смазок при нагревании отсутствуют.

Я считаю, что нагрев суспензии масла и бентонового загустителя до температур не выше 65—93° в некоторых случаях оказывает положительное влияние благодаря снижению вязкости масла и улучшению условий перемешивания компонентов смазки. «Бентон 34» и обычные полярные диспергирующие добавки растворимы в вязких минеральных маслах. До окончания суспендирования полярных диспергирующих добавок подогрев смеси масла с бентоновым загустителем нежелателен. Перед обработкой в гомогенизаторах, коллоидных мельницах и аналогичных установках бентоновые смазки должны быть охлаждены. В общем, по моему мнению, целесообразность подогрева в производстве бентоновых смазок остается весьма сомнительной.

Мы не располагаем данными, подтверждающими предположение о о том, что полярные растворители (по-видимому, диспергирующие добавки) могут быть удалены из смазки при ее нагреве и перемешивании. Эта гипотеза мало вероятна в связи с высокой вязкостью суспензий бентоновых загустителей в маслах. Загущающее действие «Бентона 34» обусловливается диспергированием агломератов пластинчатых кристаллитов аминированной глины, что связано с изменением ориентации цепей органических молекул на поверхности этих частиц. Вполне возможно, что повышение температуры будет способствовать перпендикулярной ориентации цепей к поверхности пластинок бентонита, особенно в случае отсутствия в смазках диспергирующих добавок».

Частичное удаление диспергирующих добавок может происходить при нагреве смазок в процессе их гомогенизации. Нагрев гомогенизированных бентонитовых консистентных смазок увеличивает их прозрачность и способствует удалению из них воздуха.

Данные о влиянии способа и интенсивности гомогенизации на свойства бентонитовых смазок также весьма неполны. Имеются сведения [12] о том, что для максимального диспергирования «Бентона 34» в масле зазор между статором и ротором должен быть очень мал (не более 0,0025 *см*). Однако для увеличения производительности гомогенизаторов желательно применять установки с бо́льшими зазорами.

Рецептуры бентонитовых смазок

Диспергирующие добавки, используемые при производстве бентонитовых смазок, были рассмотрены в связи с процессами производства смазок этого типа.

Для получения консистентных смазок, загущаемых «Бентоном 34», могут использоваться различные смазочные масла. Финлейсон и Мак

Карти [28] сообщают о применении масел селективной очистки, полученных из мидконтинентских и техасских нефтей, а также масел, очищенных хлористым алюминием, и техасских масел кислотной очистки. В табл. 115 приведены данные, характеризующие удельный вес, вязкость и индекс вязкости масел, использованных для производства смазок, загущенных «Бентоном 34» (9.7%) с добавкой ацетона (2,4%). Там же указана пенетрация приготовленных на этих маслах смазок. Ввиду отсутствия материалов о происхождении и составе испытанных масел трудно судить о том, какие факторы, связанные с качеством масла, в наибольшей степени влияют на консистенцию бентонитовых смазок.

Таблица 115

Пенетрация бентонитовых смазок, приготовленных на различных маслах [7]

Характеристика масла				Пенетрация смазок	
Удельный вес	Вязкость, *сст*		Индекс вязкости	до перемешивания	после перемешивания
	при 37,8°	при 98,9°			
0,8894	13,9	2,7	—29	217	214
0,9230	127	9,1	18,4	213	217
0,9036	212	15,6	78	217	225
0,9024	195	16,4	95	270	304
0,9535	1320	31,8	—7	333	344
0,9242	105	8,0	20	230	243
0,9396	167	11,1	9	215	224
0,9303	255	13,8	14	214	218
0,9267	420	19,1	39	211	230
0,8686	39	5,8	94	213	212
0,8833	156	13,9	89	202	205
0,8916	550	31,8	94	194	203
0,9100	225	15,6	68	234	255
0,8686	24	4,1	96	224	213
0,8762	173	15,5	93	211	206
0,9490	113	7,7	—36	233	240
0,8789	42,1	5,8	89	227	229
0,9059	648	32,0	91	210	229
0,9242	915	38,6	—	300	323
0,8956	65	7,7	86	316	364
0,8967	242	17,3	81	218	230
0,8767	67	8,0	91	229	238
0,8827	206	16,9	90	215	222
0,8849	178	15,8	96	225	235
0,9117	252	16,2	62	235	245
0,9315	319	15,9	20	226	240
0,8894	61	7,5	85	230	240
0,8871	192	15,6	86,3	235	—
0,8644	13	2,9	—	260	—

Для изучения влияния вязкости масла на свойства бентонитовых смазок были исследованы смазки, приготовленные на маслах из нефтей побережья Мексиканского залива [11]. Важнейшие свойства четырех из этих масел приведены в табл. 116. Исследуемые масла загущали 9% «Бентона 34». Перед гомогенизацией смазок в них вводили различные количества метилового спирта.

Из данных, приведенных на рис. 147, видно, что оптимальная концентрация диспергирующих добавок при постоянном содержании «Бентона 34» практически не зависит от вязкости масла. Увеличение вязкости масла приводит к небольшому снижению пенетрации бентонитовых консистентных смазок.

Таблица 116

Характеристика масел, использовавшихся для приготовления экспериментальных бентонитовых смазок (см. рис. 147) [11]

Показатели	C	D	E	F
Удельный вес $d^{15,6}_{15,6}$	0,9242	0,9396	0,9303	0,9267
Вязкость при 37,8°, *сст*	105	167	255	420
Вязкость при 98,9°, *сст*	8,0	11,1	13,8	19,1
Индекс вязкости	20	9	14	39

Определенное значение имеет не только консистенция смазок, но также и их внешний вид. Установлено, что применение масел с низкими индексами вязкости позволяет получить более прозрачные смазки.

Жордан [46] утверждает, что бентонитовые смазки можно готовить на синтетических смазочных жидкостях, хотя не сообщает конкретно типы таких жидкостей. В опубликованных им рецептурах смазок, загущенных «Бентоном 34», в качестве дисперсионной среды указываются трикрезилфосфат и силиконовые жидкости.

Спаркс и сотрудники [88а] использовали для производства бентонитовых консистентных смазок синтетические смазочные масла, получаемые в результате оксосинтеза. Загущающая способность бентонитовых загустителей по отношению к этим маслам, по-видимому, невелика. Пенетрация консистентных смазок, содержащих 20 и 15% загустителя, равна соответственно 260 и 310.

По данным этих исследователей, для получения бентонитовых консистентных смазок могут быть использованы высокомолекулярные сложные эфиры, сложные эфиры двухосновных кислот, полимерные соединения, получаемые при крекинге парафинов, алкилированные ароматические углеводороды, полигликоли и т. п. При загущении сополимеров бутадиена и акрилонитрила образуются консистентные смазки, не растворимые в автомобильном бензине и лигроине.

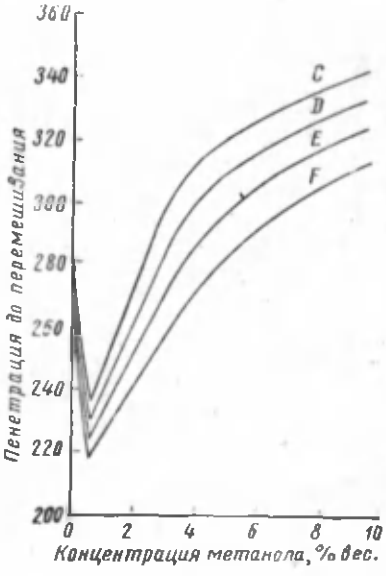


Рис. 147. Зависимость пенетрации бентонитовых смазок, приготовленных на маслах различной вязкости, от концентрации диспергирующей добавки (метанола). Характеристика масел дана в табл. 116.

Присадки к бентонитовым смазкам

Как правило, введение присадок в бентонитовые смазки приводит к их размягчению. В некоторых случаях может происходить даже разрушение смазок. Ниже рассмотрено влияние различных присадок на свойства бентонитовых смазок.

Антиокислительные присадки по крайней мере частично адсорбируются на поверхности пластинок загустителя и таким образом дезактивируются. По этой причине необходима повышенная концентрация антиокислителей в бентонитовых смазках по сравнению с мыльными консистентными смазками.

Целесообразность введения некоторых антиокислительных присадок в бентонитовые смазки убедительно показана в работе [6]. Данные, полученные в результате этой работы, приведены в табл. 117. В состав испытанной

консистентной смазки входит «Бентон 34» (7,8%), этилфосфат (2%), антиокислительные присадки (1%) и брайтсток селективной очистки из мид-континентских нефтей ($\nu_{37,8^\circ} = 440$ *сст*).

Последующими исследованиями [16] установлено, что степень разрушения смазок при введении в них антиокислителей зависит от момента добавки присадок в смазку. Введение антиокислительных присадок на соответствующей стадии процесса производства не вызывает размягчения бентонитовых смазок. Рекомендуемая методика введения антиокислительных присадок заключается в следующем. «Бентон 34» диспергируют приблизительно в одной трети от всего требующегося для приготовления смазки количества масла. К суспензии добавляют диспергирующие добавки, и она подвергается механической обработке до образования плотного геля. Антиокислительные присадки, растворенные в остатке масла, медленно замешивают в полученный гель. После гомогенизации готовую смазку направляют на упаковку. В табл. 118 приведены данные по пенетрации образцов смазок, приготовленных по этому методу. Индексы вязкости масел, применявшихся для изготовления этих смазок, лежат в пределах от 85 до 96.

Химическая стабильность масел, содержащих естественные антиокислители, улучшается при добавке антиокислительных присадок незначительно. В то же время снижение давления в бомбе при испытании смазки, полученной загущением высокоочищенного масла парафинового основания (индекс вязкости 96) «Бентоном 34» и не содержащей присадок, за 50 час. составляет 6,33 *кГ/см²*. После введения в смазку 0,3% присадки «Ортолеум 300» снижение давления за 100 час. уменьшается примерно до 0,14 *кГ/см²*.

Таблица 117

Антиокислительные свойства бентонитовых смазок, содержащих ингибиторы окисления [6]

Антиокислительная присадка	Пенетрация			
	до перемешивания	после 60-кратного перемешивания	после 1000-кратного перемешивания	Скорость окисления (снижение давления в бомбе прибора Норма-Гофман за 100 час.), *кГ/см²*
Тенамен 1	351	391	442	0,77
Тенамен 2	326	351	370	0,63
Тиодифениламин	312	344	364	0,63
Без присадок	305	320	347	2,6

Макдональд и сотрудники [54] сообщают, что для получения бентонитовых смазок с противозадирными свойствами, соответствующими предельной нагрузке при испытании на машине «Тимкен» 16—18 *кг*, к ним необходимо добавлять 2% противозадирных присадок. Данные о влиянии этих присадок на консистенцию смазок в этой работе не приводятся.

Известно, что при введении противозадирных присадок в бентонитовые смазки последние размягчаются, а в некоторых случаях превращаются в полужидкие смазочные материалы. К присадкам, оказывающим вредное действие на консистенцию смазок, относится, в частности, нафтенат свинца. Изыскание новых типов противозадирных присадок и усовершенствование методов их введения в смазки позволит предотвратить ухудшение механических свойств бентонитовых смазок, содержащих подобные добавки.

Таблица 118

Влияние добавки антиокислительной присадки «Ортолеум 300» на консистенцию бентонитовых смазок [16]

Масла	Содержание, %			Пенетрация		
	загустителя	метанола	присадки «Ортолеум 300»	до перемешивания	после 60-кратного перемешивания	после 1000-кратного перемешивания
ВС	8,0	1,5	0	281	294	320
	8,0	1,5	0,3	282	300	328
АС	6,5	0,9	0	302	315	346
	6,5	0,9	0,3	307	325	358
D	7,0	1,0	0	329	329	335
	7,0	1,0	0,3	318	312	315

Одним из недостатков бентонитовых смазок являются плохие защитные свойства. Финлейсон и сотрудники [28] указывают, что путем подбора надлежащих ингибиторов ржавления качество смазок в этом отношении может быть значительно улучшено. Эти авторы не дают специальных рекомендаций по применению антикоррозионных присадок, однако упоминают, что введение 5—7% присадки «Элокс 600» улучшает защитные свойства бентонитовых смазок. Увеличение концентрации присадки связано с размягчением смазок.

Производство бентонитовых смазок

Для улучшения качества и снижения стоимости бентонитовых смазок необходимо улучшить диспергирование загустителя в загущаемом масле. Как было показано ранее, максимальное диспергирование загустителя и тем самым повышение выхода смазки определяются следующими факторами: 1) типом загущаемого масла; 2) присутствием диспергирующих добавок и других присадок; 3) методами суспендирования и диспергирования загустителя в масле.

Как правило, в производстве бентонитовых консистентных смазок используют масла вязкостью от 65 до 440 *сст* при 37,8°. Стабильность бентонитовых смазок в значительной степени зависит от качества минерального масла. Поэтому для изготовления бентонитовых смазок должны применяться масла с высокой термической и химической стабильностью.

В случае отсутствия в составе смазок присадок (помимо диспергирующих добавок) зависимость между содержанием в смазках «Бентона 34» и их пенетрацией выглядит примерно так:

содержание загустителя, % . .	5,5—6	6—6,5	6,5—7	8—8,5
пенетрация	355—385	310—340	265—295	220—250

Приведенные данные значительно отличаются от сведений, опубликованных Финлейсоном и его сотрудниками [28], которые получали консистентные смазки с пенетрацией от 373 до 240 при загущении масел 10—15% «Бентона 34».

В состав большинства бентонитовых смазок вводится метиловый спирт (примерно 0,7%). Если в бентонитовые смазки, помимо диспергирующих добавок, вводятся присадки других типов, то для предотвращения размягчения смазок необходимо увеличивать содержание в них загустителя (как правило, на 1%).

Первая стадия производства бентонитовых смазок включает суспендирование загустителя «Бентона 34» в смазочном масле. Количество масла, на котором готовится суспензия, по-видимому, зависит от конструкции смесительных установок; обычно для получения суспензии используют от 30 до 100% всего количества масла, входящего в состав смазки. В процессе суспендирования необходимо добиться полного разрушения комков сухого загустителя. Процесс приготовления суспензии при интенсивном перемешивании масла с загустителем занимает около 30 мин. Для улучшения перемешивания рекомендуется прокачивать суспензии через сетчатые фильтры.

Если мешалка емкости для суспендирования не будет оборудована скребками, это сопряжено с опасностью налипания загустителя на стенках котла. Комки загустителя, попадая затем в смазку, могут ухудшать ее качество. При применении для перекачки или перемешивания суспензии бентонитового загустителя в масле шестеренчатых насосов недиспергированный загуститель может отлагаться между зубьями шестерен. В некоторых опытных установках это приводило к остановке насосов. Финлейсон и сотрудники [28] указывают также на возможность отложения «Бентона» в зазоре между ротором и статором гомогенизаторов.

Вторая стадия производства бентонитовых смазок заключается в добавлении к масляной суспензии «Бентона 34» диспергирующих добавок. Наиболее целесообразно вводить добавки в суспензию, содержащую от 30 до 50% масла, необходимого для изготовления смазки. В процессе введения диспергирующих добавок также требуется тщательное перемешивание компонентов смазки в течение не менее 30 мин. Довольно быстро после введения диспергирующих добавок начинается загустевание смазки. В результате интенсивной гомогенизации образуется пластичная масса.

Вместе с диспергирующими агентами или после начала загустевания в смазку вводят необходимые присадки, например, ингибиторы окисления (лучше всего одновременно с подачей последней порции масла).

Следующая стадия производства бентонитовых консистентных смазок предусматривает гомогенизацию полученной пластичной массы на перетирочных машинах. Финлейсон и его сотрудники [28] указывают на необходимость многократного пропускания бентонитовых смазок через установки для перетирки красок. В настоящее время, регулируя интенсивность гомогенизации смазок посредством изменения зазоров между ротором и статором гомогенизаторов или изменяя скорость пропускания смазок через перетирочные машины, ограничиваются однократной механической обработкой смазок. При эксплуатации гомогенизаторов необходимо соблюдать определенные правила. Во время длительной работы величину зазора между ротором и статором гомогенизаторов нужно периодически проверять, так как она может изменяться даже при точной первичной регулировке. В гомогенизаторе «Мантон-Гаулин» необходимо следить за тем, чтобы на входе в машину не было воздушных карманов, образование которых, связанное со снижением уровня сырья в смесительной камере, может привести к разрушению установки. Бентонитовые смазки перед подачей в перетирочные машины должны пропускаться через сетчатые фильтры.

Гомогенизированные бентонитовые смазки расфасовывают в тару или направляют на хранение. В некоторых случаях гомогенизированные смазки, содержащие значительное количество воздуха, подвергают деаэрации под вакуумом. Без вакуумирования для удаления воздуха из смазки требуется несколько дней.

Свойства бентонитовых смазок

Температурные пределы применения. Поскольку изменение температуры влияет на свойства «Бентона 34» значительно слабее, чем на свойства мыл высших жирных кислот, можно предположить, что благодаря этому бентонитовые смазки будут сохранять работоспособность в широком ин-

тервале температур. И действительно, резкого изменения консистенции бентонитовых смазок при повышении температуры не наблюдается. Изменение пенетрации их (рис. 148), по всей вероятности, в основном связано с уменьшением вязкости масла, входящего в их состав, при повышении температуры. Вследствие того, что бентонитовые загустители не размягчаются с повышением температуры, эти смазки не могут быть охарактеризованы при помощи «температуры каплепадения». Финлейсон и сотрудники [28] указывают, что температуры каплепадения бентонитовых смазок значительно превышают температуры вспышки масел, применяемых для их изготовления.

Низкотемпературные свойства бентонитовых смазок, по всей вероятности, определяются свойствами масел, входящих в их состав.

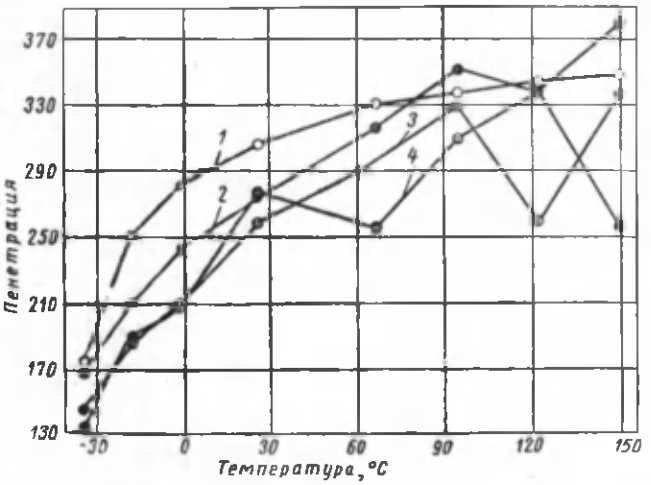


Рис. 148. Зависимость пенетрации бентонитовых и мыльных смазок от температуры.

1 — 11 % «Бентона 34»; *2* — 16,5 % бариевого мыла; *3* — 23 % натриевого мыла; *4* — 20 % литиевого мыла.

Точные рекомендации по температурным пределам применения бентонитовых смазок отсутствуют. Однако известно, что эти смазки успешно применяются при температурах порядка 260°. При выдерживании некоторых бентонитовых смазок в течение 2—3 час. при температуре 120° наблюдается изменение их цвета и даже частичное разрушение смазки. Можно предполагать, что эти явления связаны со стабильностью не только масла, но и органических соединений, используемых для обработки бентонитовых глин.

Механическая стабильность. Частицы дисперсной фазы, образующие структурный каркас бентонитовых смазок, должны обладать большей механической прочностью, чем мыльные волокна. Сказанное, по-видимому подтверждается результатами эксплуатационных испытаний смазок, проводившимися, однако, в очень ограниченном объеме. Финлейсон и сотрудники [28] приводят данные об изменении пенетрации пяти образцов бентонитовых смазок после 100 000-кратного перемешивания в мешалке от пенетрометра. Увеличение пенетрации этих смазок, выраженное в процентах к значению пенетрации после 60-кратного перемешивания, составляет соответственно: 0; 7,5; 17,4; 19,6 и 22. Поскольку содержание «Бентона 34» в этих смазках достигает 10—15 %, такое значительное уменьшение консистенции смазок вызывает удивление.

В более поздней работе [7] было исследовано 27 образцов смазок, загущенных «Бентоном 34». Все эти смазки содержали 9,7 % загустителя. После 1000-кратного перемешивания примерно одна треть из изученных

бентонитовых смазок несколько уплотнилась. Только у четвертой части исследованных образцов смазок пенетрация увеличилась на 4% или более.

Финлейсон и сотрудники [28] указывают, что при испытании четырех образцов бентонитовых смазок на подшипниковом стенде по методу AXS 1574 при 105° у двух из них пенетрация уменьшилась на 5,3 и 3%, а у двух других увеличилась на 12,5 и 4,3%.

Тиксотропные свойства. Высокая тиксотропность некоторых бентонитовых консистентных смазок обычно приписывается плохому диспергированию загустителя во время их производства. В таких случаях продолжение процесса структурообразования может приводить к затвердеванию смазок при хранении.

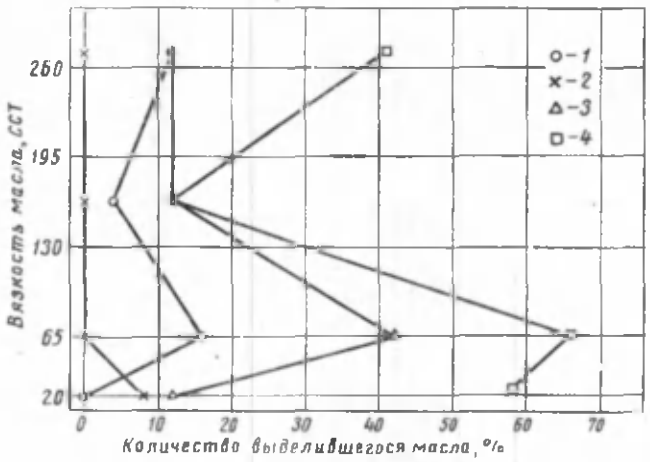


Рис. 149. Зависимость коллоидной стабильности бентонитовых смазок от вязкости и очистки масел, входящих в их состав.

Условия испытаний. Конус на никелевой сетки; время испытаний 24 часа; температура 100°; навеска смазки 12 *г*; содержание «Бентона 34» 15%.
Масла. 1 — селективной очистки из техасских нефтей; *2* — кислотной очистки из техасских нефтей; *3*—селективной очистки из миднонтинентских нефтей; *4*—очищенные хлористым алюминием из ордовичских нефтей.

Коллоидная стабильность. Финлейсон и сотрудники [28] определяли коллоидную стабильность (при 100°) четырех образцов бентонитовых смазок, приготовленных на различных маслах и не содержащих диспергирующих добавок. Полученные ими данные приведены на рис. 149 и 150. Как было установлено при испытаниях, использование высокоочищенных масел и уменьшение консистенции смазок ухудшает их коллоидную стабильность.

В эксплуатационных условиях малое отделение масла отрицательно сказывается на смазывающих свойствах бентонитовых смазок. Осмотр подшипников колес показал, что бентонитовые смазки имеют «сухой» внешний вид. При улучшении диспергирования загустителя, а следовательно, при понижении содержания «Бентона» в смазках данной консистенции этот недостаток бентонитовых смазок может быть устранен.

Антиокислительная стабильность. В табл. 119 приведены данные, характеризующие приемистость бентонитовых консистентных смазок к антиокислительным присадкам. Антиокислительные свойства этих смазок зависят не только от присутствия присадок, но также и от качества применяемого для их изготовления масла.

Для определения влияния диспергирующих добавок (ацетона и этилфосфата) на скорость окисления бентонитовых смазок были проведены специальные испытания. Результаты этих испытаний, представленные в табл. 119, свидетельствуют о том, что ацетон и этилфосфат во всяком случае не ухудшают антиокислительных свойств бентонитовых смазок.

Противоизносные свойства. Противоизносные свойства консистентных смазок, загущенных неорганическими материалами, Финлейсон и сотрудники [28] изучали на машине трения «Фалекс». Для испытаний использовали стальные валик и угловые вкладыши. После приработки трущихся пар при нагрузке 136 *кг* в течение 3 мин. нагрузку повышали до 227 *кг* и продолжали увеличивать через каждую минуту на 113 *кг* до начала заедания.

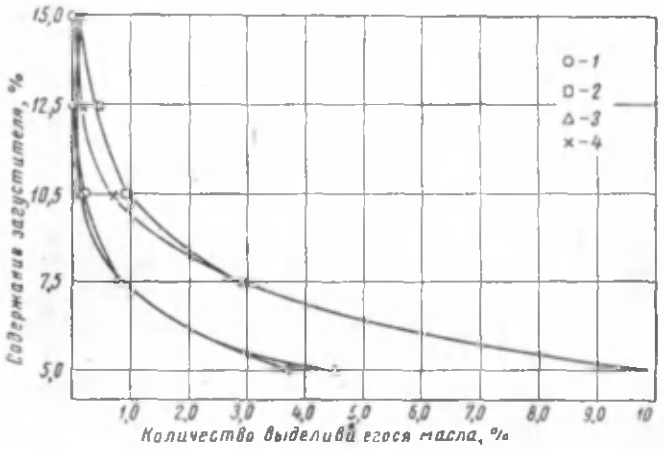


Рис. 150. Зависимость коллоидной стабильности бентонитовых смазок, приготовленных на различных маслах, от содержания загустителя.

Условия испытаний. Конус на нинелевой сетке; время испытания 24 часа; температура 100°; навеска смазки 12 *г*; загуститель «Бентон 34».

Масла. 1 — кислотной очистки из техасских нефтей, $\nu_{37,8^\circ}$ = 65 *сст*; *2* — селективной очистки из мидконтинентских нефтей, $\nu_{37,8^\circ}$ = 65 *сст*; *3* — кислотной очистки из техасских нефтей, $\nu_{37,8^\circ}$ = 195 *сст*; *4* — селективной очистки из мидконтинентских нефтей, $\nu_{37,8^\circ}$ = 195 *сст*.

Таблица 119

Антиокислительная стабильность бентонитовых смазок, содержащих диспергирующие добавки [6]

Масло	Содержание «Бентона 34», %	Диспергирующая добавка	Скорость окисления (снижение давления за 100 час. в бомбе прибора Норма-Гофман), *кГ/см²*
Парафинового основания селективной очистки, $\nu_{37,8^\circ}$ = = 32 *сст*	12,0	Отсутствует	6,04
	7,8	Ацетон	5,98
	7,8	Этилфосфат	4,14
Брайтсток селективной очистки из мидконтинентских нефтей, $\nu_{37,8^\circ}$ = = 440 *сст*	8,0	Отсутствует	2,38
	7,8	Ацетон	2,8
	7,8	Этилфосфат	2,64

Помимо противозадирных свойств определяли также противоизносные характеристики смазки путем определения уменьшения веса валика и вкладышей. В этом случае после приработки в течение 30 мин. при нагрузке 22,5 *кГ* проводили испытания в течение 3 час. при нагрузке 45 *кГ*.

Результаты исследований, представленные в табл. 120, позволяют сопоставить противоизносные характеристики мыльных и бентонитовых смазок. Как видно, бентонитовые смазки по противоизносным свойствам не уступают мыльным консистентным смазкам.

Таблица 120

Результаты испытаний бентонитовых и мыльных смазок на машине трения «Фалекс» [28]

Загуститель	Нагрузка заедания, *кГ*	Уменьшение веса валика, *в*	Уменьшение веса блока, *г*
Na-Ca мыло	570	0,0034	0,0010
«Бентон 34»	340	0,0051	0,0021
Na-мыло	455	0,0224	0,0022
«Бентон 34»	455	0,0224	0,0016
Na-мыло	570	0,0281	0,0011
«Бентон 34»	455	0,0182	0,0007
Na-мыло	455	0,0125	0,0028
«Бентон 34»	455	0,0115	0,0009

При испытании бентонитовых консистентных смазок в подшипниках по методу Джорджи [32] в течение 200 час. износы были меньшими, чем при испытании вязкого масла. Результаты представлены в табл. 121.

Таблица 121

Износ подшипников при испытании в них бентонитовых смазок

Смазка	Деталь подшипника	Уменьшение веса, *мг*	
		за 20 час.	за 200 час.
Масло селективной очистки из мидконтинентских нефтей SAE 50	Втулка	0,0	1,4
	Вал	0,5	0,0
Масло селективной очистки из мидконтинентских нефтей SAE 20, загущенное 5,7% «Бентона 34»	Втулка	0,0	0,6
	Вал	0,8	0,0
Масло селективной очистки из мидконтинентских нефтей SAE 20, загущенное 6,2% «Бентона 34»	Втулка	0,0	1,0
	Вал	1,3	0,0

Водоупорность. Единственная работа, посвященная этому вопросу, была проведена Финлейсоном и сотрудниками [28] применительно к консистентным смазкам, содержащим более чем двукратное количество загустителя по сравнению с большинством бентонитовых смазок. Эти исследователи утверждают, что бентонитовые смазки сопротивляются смыванию водой лучше, чем большинство мыльных консистентных смазок.

С целью определения поглощения воды 20 *г* испытуемой опытной смазки с высоким содержанием загустителя помещают в миниатюрную мешалку. Затем туда же добавляют порциями по 5 *г* воду. Смесь смазки и воды подвергают 120-кратному перемешиванию. Для оценки влияния воды на качество смазки определяют ее микропенетрацию. Введение воды продолжают до тех пор, пока вода не перестанет адсорбироваться смазкой или пока структура смазки не будет полностью разрушена. Результаты испытаний бентонитовых и мыльных консистентных смазок по этому методу приведены на рис. 151. Указывается [28], что хотя бентонито-

ные консистентные смазки поглощают значительное количество воды (до 125% и более), их пенетрация при этом изменяется незначительно.

Испытанием бентонитовых смазок на поглощение воды по методу Военно-морского флота (государственная спецификация 14-G-10) (см. гл. 21, разд. 22) установлено, что они поглощают до 80% воды без существенного изменения консистенции.

Защитные свойства. Одним из недостатков бентонитовых консистентных смазок являются плохие защитные свойства по отношению к стали в присутствии воды. Так, при 75-часовом испытании в камере влажности Финлейсон и сотрудники [28] обнаружили, что стальные пластинки, покрытые бентонитовыми консистентными смазками (два образца), заржавели.

В присутствии ингибиторов коррозии защитные свойства бентонитовых смазок существенно улучшаются [28].

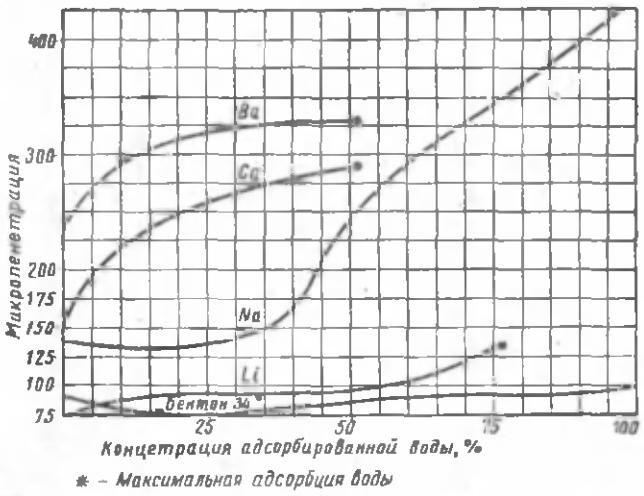


Рис. 151. Зависимость микропенетрации консистентных смазок от концентрации адсорбированной воды.

Адгезия к металлам. Для определения адгезии (липкости) Финлейсон и сотрудники [28] наносили образцы смазок на вогнутый диск, приводимый во вращение со скоростью 1800 *об/мин*. После испытания в течение 7 мин. при повышенной температуре взвешиванием определяли количество смазки, удерживающейся на диске. Сброса смазки не происходило, если она содержала от 14 до 16% «Бентона 34». В случае смазок, содержащих 10% загустителя, потери достигали 50% (испытание при 95°). Результаты испытаний товарных консистентных смазок, содержащих от 6 до 8% «Бентона 34», неизвестны.

Смешиваемость с другими смазочными материалами. Чтобы выяснить возможность применения смесей мыльных консистентных смазок и смазок, загущенных «Бентоном 34», были испытаны свойства смесей кальциевых, литиевых и натриевых смазок с бентонитовыми консистентными смазками. Для получения бентонитовой смазки остаточное масло ($\nu_{37,8°} = 130$ *сст*) загущали «Бентоном 34» (5,5%). В качестве диспергирующей добавки в смазке присутствует ацетон. Как видно из табл. 122, при комнатной температуре механическая стабильность бентонитовых смазок после введения в них мыльных смазок практически не изменяется. Пенетрации исходных смазок и смазок, подвергнутых 60- и 1000-кратному перемешиванию, близки между собой. При подогреве смеси бентонитовой и кальциевой смазок до 65—70° [13] наблюдается частичное разрушение структуры. Это согласуется с заводскими данными о размягчении бентонитовых сма-

зок при их изготовлении в котлах, использовавшихся перед этим для варки бариевых или натриевых смазок. Присутствие нафтената свинца приводит, как известно, к разрушению структуры бентонитовых смазок.

Таблица 122

Пенетрация смесей бентонитовых и мыльных смазок [13]

Содержание мыльной смазки, %	Пенетрация смесей								
	с литиевой смазкой			с натриевой смазкой			с кальциевой смазкой		
	0	60	1000	0	60	1000	0	60	1000
	Смешение шпателем								
0	322	320	330	322	320	330	322	320	330
5	—	312	341	—	322	337	—	319	344
10	—	323	355	—	318	338	—	317	347
20	—	337	371	—	310	338	—	305	339
100	298	306	321	216	273	336	165	198	217
	Смешение в мешалке от пенетрометра (1000-кратное перемешивание)								
0	—	—	—	322	320	330	322	320	330
5	—	—	—	—	317	337	—	311	347
10	—	—	—	—	322	346	—	310	345
20	—	—	—	—	350*	359	—	307	333
	Смешение при 65—70° (разрушение смазок в мешалке от пенетрометра после охлаждения)								
0	—	—	—	353	354	364**	353	354	364
5	—	—	—	357	361	362	376	375	378
10	—	—	—	354	358	375	425	406	406
20	—	—	—	348	361	369	403	403	390

* При смешении бентонитовая смазка была нагрета до 65°.
** При 10 000-кратном перемешивании 382.

Применение бентонитовых смазок

Бентонитовые смазки применяются как универсальные для автомобилей, сельскохозяйственных машин и индустриальных механизмов.

В автомобилях бентонитовые смазки используются в узлах трения шасси, рулевого управления, карданных шарнирах, водяном насосе и подшипниках ступиц колес. Осмотр подшипников ступиц колес показывает, что недостаточное поступление смазочного материала к трущимся поверхностям ухудшает условия работы узлов трения, эксплуатирующихся на бентонитовых смазках. Для устранения этого недостатка иногда используют более плотную набивку ступиц колес смазкой (75%-ное заполнение).

Учитывая, что при не слишком высоких температурах бентонитовые смазки не размягчаются, взамен мыльных смазок, имеющих пенетрацию 265—295, могут использоваться бентонитовые смазки с повышенной пенетрацией (310—340).

Бентонитовые смазки пригодны для смазки узлов трения прокатных станов. Благодаря высокой термической стабильности они могут найти применение на стекольных и резиновых заводах.

В связи с тем, что бентонитовые смазки не вытекают из узлов трения, их используют в узлах трения конвейерных печей, предназначенных для сушки тканей инфракрасными лучами.

7. КОЛЛОИДАЛЬНЫЙ АТТАПУЛЬГИТ КАК ЗАГУСТИТЕЛЬ В КОНСИСТЕНТНЫХ СМАЗКАХ

Аттапульгит (разновидность фуллеровой земли, добываемой в Джорджии и Флориде) представляет собой гидратированный комплекс силикатов магния и алюминия. Структура этой глины образована игольчатыми и волокнистыми кристаллитами длиной около 1 μ и шириной до 0,5 μ. Электронмикрофотография структуры коллоидального аттапульгита показана на рис. 16.

Производство аттапульгитовых смазок

При введении в смазочную жидкость необработанного коллоидального аттапульгита, поступающего в продажу под названием «Пермагель», консистентные смазки не образуются. Чтобы образовалась структура, необходимо вводить в состав аттапульгитовых смазок поверхностно-активные добавки. Структурообразование в этих смазках связано с испарением небольшого количества влаги, присутствующей в глине.

Первая стадия производства аттапульгитовых смазок состоит в приготовлении смеси глины, поверхностно-активных добавок и смазочного масла. После подогрева смеси до 95—100° ее пропускают через перетирочную машину. В этом случае лучше всего использовать гомогенизаторы, в которых смесь компонентов смазки под значительным давлением продавливается через узкие зазоры. Для улучшения диспергирования загустителя смесь компонентов выдерживают при температуре 105—110° и небольшом давлении в автоклаве. В некоторых случаях смесь в это время подогревают до 150° [5]. Для завершения диспергирования аттапульгита и удаления несвязанной воды смазка в зависимости от предыдущей термической обработки может быть дополнительно подвергнута однократной или двукратной гомогенизации на перетирочных машинах.

Поверхностно-активные добавки при производстве аттапульгитовых смазок

Выбор поверхностно-активных добавок зависит от их следующих характеристик: 1) способности снижать поверхностное натяжение на границе между водой и загущаемым смазочным маслом; 2) термической и антиокислительной стабильности; 3) растворимости в воде.

Процесс структурообразования в аттапульгитовых консистентных смазках связан с адсорбцией масла на поверхности кристаллитов глинянного загустителя. Уменьшение поверхностного натяжения позволяет обеспечить смачивание частиц глины маслом даже в присутствии воды.

При производстве аттапульгитовых консистентных смазок используют катионактивные, анионактивные и неионные поверхностно-активные соединения. Выбор типа этих добавок зависит, по-видимому, от состава и свойств загущаемых масел. Хорошие результаты дает применение смесей поверхностно-активных добавок различных типов. Иногда для усиления эффективности основной поверхностно-активной присадки в состав смазок вводят вторичные добавки.

Необходимая концентрация поверхностно-активных добавок зависит от общей поверхности кристаллитов аттапульгитового загустителя [5] и не зависит от веса загустителя. Оптимальным является такое содержание поверхностно-активных добавок, при котором получается смазка с минимальной пенетрацией. С уменьшением количества добавок [5] диспергирование аттапульгита ухудшается, в связи с чем падает его загущающая способность. С другой стороны, при увеличении концентрации поверхностно-активных добавок сверх оптимальной аттапульгитовые консистентные смазки размягчаются. В этом случае избыток поверхностно-активных

соединений препятствует образованию стабильного структурного каркаса смазки.

Сказанное может быть проиллюстрировано данными, приведенными в табл. 123. Смазка 1 содержит недостаточное количество поверхностно-активных добавок, в то же время концентрация таких добавок в смазке 3 чрезмерно велика. При оптимальной концентрации поверхностно-активных добавок получается смазка с минимальной пенетрацией (образец 2). Приведенные рецептуры других смазок (образцы 4, 5 и 6) также свидетельствуют о необходимости использования оптимальных количеств поверхностно-активных добавок.

Для определения оптимального содержания поверхностно-активных добавок посредством оценки степени диспергирования загустителя используют методы оптической микроскопии [5]. На рис. 152, *а*, показаны микрофотографии (в темном поле зрения) структуры аттапульгитовой консистентной смазки, содержащей недостаточное количество поверхностно-активных добавок. На фотографии видны недиспергированные агрегаты глины. На рис. 152,*б* показана структура той же самой смазки, но содержащей оптимальное количество поверхностно-активных добавок.

Таблица 123

Влияние поверхностно-активных добавок на пенетрацию аттапульгитовых смазок [5]

№ смазок	Безводный аттапульгит, %	Поверхностно-активные добавки		Масло		Пенетрация	
		наименование	содержание, % вес.	наименование	содержание, % вес.	до перемешивания	после 60-кратного перемешивания
1	8,3	Виктамин С Этомин 18/15	0,7 0,8	Из мидконтинентских нефтей	90,2	320	420
2	8,2	Виктамин С Этомин 18/15	1,1 1,8	То же	88,9	260	282
3	8,1	Виктамин С Этомин 18/15	1,5 2,2	»	88,2	305	365
4	8,2	Виктамин С Этомин 18/15	0,7 1,1	Нафтенового основания	90,0	300	317
5	6,7	Виктамин С Этомин 18/15	0,9 1,7	То же	90,7	282	290
6	8,1	Виктамин С Этомин 18/15	1,5 2,2	»	88,2	340	420
7	7,8	Виктамин С Этомин 18/15	1,0 1,8	»	89,4	263	290
8	8,2	Петронат L	2,2	Из мидконтинентских нефтей	89,6	263	288
9	8,2	Виктамин D Этомин 18/15	1,1 1,8	То же	88,9	287	306

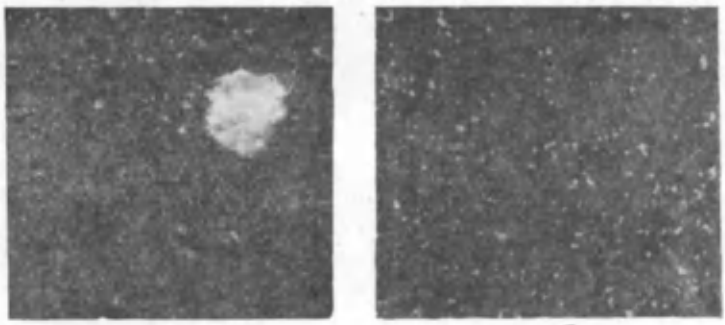


Рис. 152. Микрофотография структуры аттапульгитовой консистентной смазки в темном поле зрения.

а — недостаточная концентрация поверхностно-активных добавок; *б* — оптимальная концентрация поверхностно-активных добавок.

Свойства аттапульгитовых смазок

Рассмотрение характеристик двух аттапульгитовых консистентных смазок, представленных в табл. 124, показывает, что такие смазки обладают достаточной механической стабильностью, хорошей водоупорностью и не подвержены фазовым изменениям при повышении температуры. Обе рассмотренные смазки близки по эксплуатационным показателям к натриевым смазкам для подшипников качения.

Таблица 124

Характеристика аттапульгитовых смазок [5]

Показатели	Смазки	
	А	В
Компоненты смазки, %		
Коллоидальный безводный аттапульгит	8,2	6,7
Поверхностно-активные добавки:		
виктамин С	1,1	0,9
этомин 18/15	1,8	1,7
Очищенное масло из мидконтинентских нефтей	88,9	—
Маловязкое масло нафтенового основания	—	90,7
Свойства		
Пенетрация:		
до перемешивания	260	282
после 60-кратного перемешивания	282	290
после 10 000-кратного перемешивания	284	293
Температура каплепадения, °С	Более 260	Более 260
Водоупорность:		
уменьшение веса за 1 час при обработке 1000 *мл* воды, нагретой до 80°	0,25	0,5
максимальная адсорбция воды при перемешивании шпателем, % вес.	130	145
микропенетрация исходной смазки	112	115
микропенетрация после введения воды	123	110
Отделение масла (при испытании по методу 32.1.1, VV-L 791 d, %	0,8	0,6

8. ГЛИНЯНЫЕ СМАЗКИ

Несмотря на то, что продукты обработки глины использовались в качестве загустителей смазочных жидкостей многими исследователями, число опубликованных по этому вопросу работ невелико.

Абрамс и Стросс [2] указывают на возможность применения для производства консистентных смазок природных и синтетических глин или цеолитов и описывают методы обработки таких продуктов. Наиболее целесообразно использовать для обработки неорганических силикатов высокомолекулярные амины. При этом образуются аминные соли кремниевой кислоты. Дальнейшее улучшение качества глиняных загустителей может быть достигнуто замещением перед обработкой глин аминами по крайней мере 25% катионобменных групп в глине на водород. Продукты обработки глин или цеолитов содержат от 30 до 70% гидрофобных групп органических производных аммиака. Концентрация используемых при обработке глин кислот (фосфорной, серной или кремниевой) должна обеспечивать преобразование примерно 50—100% аминогрупп в форму солей.

Приготовление глиняных загустителей начинают с диспергирования в воде 5% глины. После декантирования водной суспензии (для удаления грубодисперсных частиц неглинистого характера) глину обрабатывают аминосоединениями. Наиболее целесообразно использовать для этой цели амины, содержащие не менее 12—30 атомов С на молекулу. Осадок аминированной глины промывают и перемешивают с кислотой. Затем загуститель повторно отмывают от твердых частиц и используют для получения консистентных смазок.

В качестве примера можно указать гекторитовую глину. После диспергирования в воде ее обрабатывают хлоридом диметилдигептадециламмония (60% вес.), а затем фосфорной кислотой. При загущении смазочного масла такой аминированной глиной (4%) может быть получена консистентная смазка, используемая в водяных насосах.

Стросс [91] описывает консистентные смазки, загущенные природными или искусственными глинами. На поверхности частиц таких глин адсорбируются катионактивные гидрофобные агенты. Практически все находящиеся на поверхности исходных глин катионы щелочных металлов сохраняются при такой обработке. В качестве присадок к этим смазкам используют соединения трехвалентного азота, в частности, неполные амиды таллового масла.

Для приготовления описываемых консистентных смазок рекомендуется два метода. По первому методу водную суспензию глины обрабатывают поверхностно-активными веществами. В результате адсорбции этих соединений на поверхности частиц глины образуется гидрогель, который вводят в смазочное масло. После удаления воды суспензию масла и глины перетирают или подвергают другой механической обработке. Иногда гидрогель перед введением в минеральное масло обезвоживают.

Другой метод предусматривает приготовление гидрозоля глины замешиваемого затем со смазочным маслом, в котором предварительно диспергируют гидрофобные поверхностно-активные соединения. Для завершения производства смазки полученную смесь обезвоживают и гомогенизируют.

Следует отметить, что хотя для производства глиняных консистентных смазок может быть использован гекторит, применение вайомингского бентонита дает лучшие результаты. Анионобменная способность глин, из которых приготовляют загустители, должна быть не ниже 60.

Расход поверхностно-активных соединений определяется поверхностью коллоидных частиц обрабатываемой глины. Добавки должны обеспечивать создание мономолекулярного слоя не менее чем на 75—85% поверхности глиняного загустителя. В пересчете на весовые соотношения расход поверхностно-активных добавок обычно изменяется в пределах от 25 до 100%, считая на вес глины.

Стросс [91], описывая технологию производства глиняных консистентных смазок, не рассматривает их эксплуатационные свойства. Известно лишь, что эти смазки имеют хорошие защитные характеристики. При сравнительных коррозионных испытаниях смазок, приготовленных

по методу Стросса, и так называемых «ониум глиняных» смазок в присутствии воды последние показали значительно худшие результаты. «Ониум глиняные» загустители получают при замене одного из катионов щелочных металлов, образующих кристаллическую решетку глины на радикал ониума —AH, где A может быть N, P, Sb, Te, S и др.

ЛИТЕРАТУРА

1. Abrams Stanley T. and Stross Fred H. U. S. Pat. 2599683, june 10, 1952.
2. *Ibid.*, 2626899, jan. 27, 1953.
3. Anon. Chem. Engr., 58, 78, 1951.
4. Arveson Maurice H. U. S. Pat. 2094576, oct. 5, 1937.
5. Attapulgus Clay Co., Bulletin, oct. 20, 1952.
6. Baroid Sales Division, National Lead Co., Tech. Release No. G-1-52.
7. Ibid., No. G-2-52.
8. Ibid., No. G-3-52.
9. Ibid., No. G-4-52.
10. Ibid., No. G-5-52.
11. Ibid., No. G-6-52.
12. Ibid., No. G-7-52.
13. Ibid., No. G-8-52.
14. Ibid., No. G-9-52.
15. Ibid., No. G-10-52.
16. Ibid., No. G-1a-52.
17. Bartell F. E., Colloid Chemistry (Alexander), vol. III, 43, New York, Chemical Catalog Co., Inc. (Reinhold Publishing Corp.), 1931.
18. Booser E. R., Baker A. E. and Jackson E. G. Inst. Spokesman, 16, No. 9, 8, 1952.
19. Brunstrum Laurence C. and MacLaren Frederick H. U. S. Pat. 2119522.
20. Ibid., 2119522.
21. Bryant William C. and Frost Harold, Jr. U. S. Pat. 2594286, apr. 29, 1952.
22. Cook James F. U. S. Pat. 2382860, aug. 14, 1945.
23. Du Pont E. L. de Nemours and Co. British Pat. 584795, jan. 27, 1947.
24. Du Pont Bulletin on Fluorocarbon Lubricants, nov. 1951.
25. Fariss Robert E., priv. com., july 3, 1952.
26. Farnand J. R. and Puddington I. E. Can. J. Research (F), 27, 318-22, 1949.
27. Farrington B. B. Ann. N. Y. Acad. Sci., 53 (Art. 4), 979, 1951.
28. Finlayson C. Malcolm and McCarthy P. R. Inst. Spokesman, 14, No. 2, 13, 1950.
29. Fitzsimmons Vincent G., Merker Robert L. and Singleterry Curtis R. NRL Report No. 3672, may 25, 1950; Ind. Eng. Chem., 44, 556—63, 1952.
30. Freeman Michael W. U. S. Pat. 2562904, aug. 7, 1951.
31. Gavlin Gilbert. The Frontier, Armour Research Foundation, dec. 1948, p. 8.
32. Georgi C. W. Inst. Spokesman, 12, No. 9, 19, 1948.
33. Gieseking J. E. Soil Sci., 47, 1—13, 1939.
34. Grant G., 3rd. and Currie C. C. Mech. Eng., 73, 311—16, 1951.
35. Hain G. M. ASTM Bull., No. 147, 86, 1947.
36. Hauser Ernst A. U. S. Pat. 2531427, nov. 28, 1950.
37. Hayne Wilbur L., Jr. Inst. Spokesman, 16, No. 10, 29, 1953.
38. Hendricks S. B. J. Phys. Chem. 45, 65—81, 1941.
39. Herrington B. L. and Starr M. P. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 14, 62, 1942.
40. Herberger Arthur B. and Heiligmann. U. S. Pat. 2474670, june 28, 1949.
41. Hibbard R. L. Priv. Com. aug. 18, 1952.
42. Hineline Harris D. U. S. Pat. 2446927, aug. 10, 1948.
43. Hooker Electrochemical Co., Preliminary Tech. Data Sheet No. 380, oct. 30, 1950.
44. Jordan John W. J. Phys. and Colloid Chem., 53, 294—306, 1949.
45. Jordan J. W., Hook B. J. and Finlayson C. M. J. Phys. and Colloid Chem., 54, 1196—1208, 1950.
46. Jordan John W. U. S. Pat. 2531440, nov. 28, 1950.
47. Joyce Robert M., Jr. U. S. Pat. 2436069, feb. 17, 1948.
48. Kauppi T. A. and Pederson W. W. Lubrication Eng., 3, 17, 1947.
49. Kimberlin Charles N. and Small Augustus B. U. S. Pat. 2563606, aug. 7, 1951.

50. Kisler S. S. U. S. Pat. 2260625, oct. 28, 1941.
51. Klemgard Edwin N. U. S. Pat. 2085534, june 29, 1937.
52. Leland H. L. Standard Oil Development Co., priv. com., july 17, 1952.
53. Linde Air Products Co., Bulletin «Application of Linde Silica in Petroleum Lubricants», aug. 30, 1948.
54. MacDonald R. T. and Dreher J. L. Inst. Spokesman, 17, No. 1, 16, 1953.
55. Merker Robert L. and Singleterry Curtis R. U. S. Pat. 2597018, may 20, 1952.
56. Milberger E. C. and Swatik L. J. Inst. Spokesman, 16, No. 10, 18, 1953.
57. Miller Wm. T., Dittman Albert L., Ehrenfeld Robert L. and Prober Maurice. Ind. Eng. Chem., 39, 333—7, 1947.
58. Monsanto Chemical Co., Development Data Sheet «Santocel ARD in Lubricating Greases», dec. 21, 1950.
59. Morgan John D. and Lowe Russell E. U. S. Pat. 2363984, nov. 28, 1944.
60. Ibid., 2612474, sept. 30, 1952.
61. Morway Arnold J. U. S. Pat. 2477311, july 26, 1949.
62. Ibid., 2487260, nov. 8, 1949.
63. Ibid., 2514331, july 4, 1950.
64. Ibid., 2563606.
65. Morway Arnold J. and Zimmer John C. U. S. Pat. 2453153, nov. 9, 1948.
66. Ibid., 2467145, apr. 12, 1949.
67. Ibid., 2467146; 2467147, apr. 12, 1949.
68. Morway Arnold J. and Young David W. U. S. Pat. 2467148, apr. 12, 1949.
69. Ibid., 2604452, july 22, 1952.
70. Muirhead G. S. Chem. and Industry, 1947, p. 628.
71. Munch. German Pat. 451055.
72. Nill Edward A. U. S. Pat. 1659149-150, feb. 14, 1928.
73. Ibid., 1937462-463, nov. 28, 1933.
74. Ibid., 1853571, apr. 12, 1932.
75. Patnode Winton I., U. S. Pat. 2298066, oct. 6, 1942.
76. Peterson Walter H. U. S. Pat. 2573650, oct. 30, 1951.
77. Ibid., 2623852, dec. 30, 1952.
78. Ibid., 2629691, feb. 24, 1953.
79. Roehner Theodore G. and Murrey Geo, W., U. S. Pat. 2487379, nov. 8, 1949.
80. Ibid., 2487377, nov. 8, 1949.
81. Ibid., 2441720, may 18, 1948.
82. Ibid., 2487376, nov. 8, 1949.
83. Rubin Bernard and Musteller J. C. Inst. Spokesman, 16, No. 11, 14, 1953.
84. Sargent Edmund L., U. S. Pat. 2449253, sept. 14, 1948.
85. Sirianni Aurelio F. and Puddington Ira E. U. S. Pat. 2583603, jan. 29, 1952.
86. Ibid., 2583604, jan. 29, 1952.
87. Ibid., 2583605, jan. 29, 1952.
88. Ibid., 2583606, jan. 29, 1952.
88a. Sparks William J., Morway Arnold J. and Young David W. U. S. Pat. 2626241, jan. 20, 1953.
89. Stross Fred H. U. S. Pat. 2554222, may 22, 1951.
90. Ibid., 2584085, jan. 29, 1952.
91. Ibid., 2623853, dec. 30, 1952.
92. Stross Fred H., Abrams Stanley T. and Moore Robert J. U. S. Pat. 2594822, apr. 29, 1952.
92a. Swakon E. A., Brannen C. G. and Brunstrum L. C. Paper, NLGI Annual Meeting, oct. 27, 1953.
93. Trobridge Geoffrey W., Brentnall Geoffrey C. and Simmons, David N. British Pat. 572706, oct. 19, 1945.
94. Zimmer John C. and Morway Arnold J. U. S. Pat. 2487261, nov. 8, 1949.
95. Zisman W. A. NRL Report 4080, p. 15, nov. 26, 1952.

ГЛАВА 18

НАПОЛНИТЕЛИ И ТВЕРДЫЕ СМАЗОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

1. НАПОЛНИТЕЛИ

Общие сведения

Наполнителями называются инертные твердые материалы, увеличивающие объем смазки. При введении наполнителей в значительных количествах пенетрация консистентных смазок снижается. Большинство наполнителей относится к неорганическим соединениям. Как правило, такие материалы применяют в порошкообразном, хлопьевидном, но не гранулированном виде.

Некоторые продукты обработки неорганических соединений, используемые в качестве загустителей смазочных жидкостей, рассматриваются в гл. 17.

В отдельных случаях наполнители в больших количествах повышают консистенцию смазок, однако, как правило, их загущающее действие имеет второстепенное значение. Загустители (мыла высших жирных кислот и др.) могут не только связывать смазочные жидкости, но одновременно и удерживать наполнители. Поскольку плотность большинства наполнителей выше, чем масел и мыл, в полужидких консистентных смазках всегда возможно выпадение наполнителей в осадок. Многие важные современные механизмы работают при температурах до 400° и выше. Смазки, содержащие органические жидкие смазочные материалы, не обеспечивают нормальной работы таких механизмов. Вследствие этого за последние годы все большее значение приобретают твердые смазки (графит, дисульфид молибдена и др.).

Твердые смазки, использующиеся как в качестве наполнителей консистентных смазок, так и в чистом виде, также рассмотрены в настоящей главе.

Наполнители как смазочные материалы

Во многих патентах указывается, что некоторые наполнители действуют подобно смазочным материалам. В отдельных случаях они изменяют антифрикционные свойства металлических поверхностей либо за счет химического взаимодействия, либо адсорбируясь на металле. В других случаях мелкие твердые частицы наполнителя действуют как полирующие агенты, улучшая качество трущихся поверхностей. Однако в крайних случаях это увеличивает износ узлов трения. Клемгард [47, стр. 686] утверждает, что введение асбеста в смазочные масла предотвращает задир роликовых подшипников катков гусеничных тракторов при сверхвысоких нагрузках. По современным представлениям, использование асбеста в качестве противозадирной присадки не может считаться обоснованным.

Мак Дональд и Дреэр [51] описывают некоторые случаи, когда улучшение смазывающих свойств консистентных смазок достигается введением в них наполнителей. Они указывают, что наиболее целесообразно исполь-

зовать смазки с наполнителями в следующих случаях: 1) при ударных нагрузках (когда использование противозадирных смазочных материалов, по их мнению, неэффективно), например, в узлах трения подвески автомобилей; 2) в тяжело нагруженных грубых механизмах, работа которых связана с ударными нагрузками, например, в нижних шарнирных опорах многоковшевых землечерпалок; 3) в подшипниках с медленными колебательными движениями, например, в узлах трения подвески пятого колеса трейлеров; 4) для смазывания трущихся поверхностей реборд колес железнодорожных вагонов и локомотивов и головок рельсов на закруглениях железнодорожного полотна.

Иногда основная функция консистентных смазок может сводиться лишь к подаче наполнителя, входящего в состав смазки, к трущимся поверхностям. Смазка же трущихся деталей осуществляется в основном наполнителем.

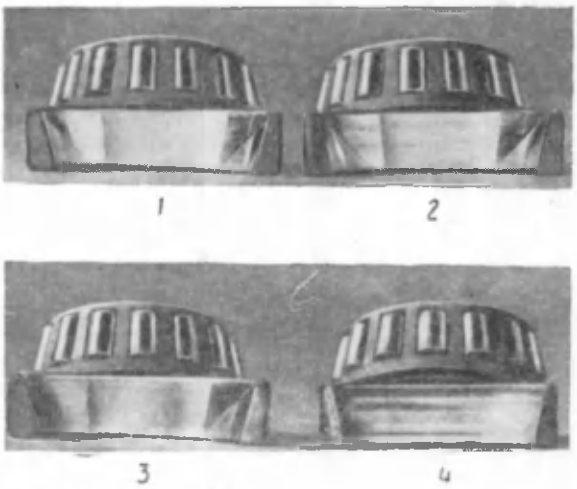


Рис. 153. Внешний вид конических роликовых подшипников после испытаний на смазках, содержащих и не содержащих наполнители [33].

Утверждение Мак Дональда и Дроэра [51] о том, что противозадирные смазочные материалы неэффективны при ударных нагрузках, требует подтверждения. В подшипниках прокатных станов имеют место высокие ударные нагрузки, однако использование в этих случаях противозадирных присадок дает вполне положительные результаты. Можно указать также, что гипоидные смазочные материалы испытываются на ударные нагрузки.

В работе Джорджи [33] доказано, что ряд наполнителей не вызывает абразивного износа подшипников. При проведении испытаний было установлено, что в подшипниках качения могут применяться смазки, содержащие мягкие частицы относительно крупного размера (до 10μ), а также весьма твердые частицы достаточно малых размеров (3—5μ и менее). Джорджи использовал конические подшипники. После взвешивания на аналитических весах их набивали испытуемой смазкой и подвергали испытанию в течение 200 час. при скорости 1000 *об/мин* и осевой нагрузке, составляющей 75% от проектной. На рис. 153 приведены фотографии подшипников после испытаний. Детали подшипника *1*, заполненного натриевой смазкой, не содержащей наполнителей, сохранили после испытаний полированную поверхность. Царапины, образовавшиеся на деталях подшипника 2, как указывает автор, не связаны со сколько-нибудь значительными износами. Типичный внешний вид подшипника после испытания на смазочных материалах, содержащих активные абразивные агенты, соответствует подшипнику *3*, имеющему матовую поверхность. Подшипник *4* испытывали на смазочных материалах с очень большим содержанием абразивных примесей. Применение некоторых консистентных смазок, содержащих наполнители, приводит к отложению последних на деталях подшипников качения и нарушению вследствие этого нормальной работы механизмов.

Подбор наполнителей является ответственной технической проблемой. Эванс [32] не рекомендует использовать наполнители типа талька, графита, глины или слюды в консистентных смазках, предназначенных для подшипников качения, поскольку такие материалы вызывают усиленный износ

деталей подшипников. Интересно отметить, что в государственной спецификации США VV-G-671c на графитные консистентные смазки запрещается использовать при производстве этих смазок такие наполнители, как канифоль, смоляные масла, тальк, парафин, порошкообразную слюду, серу, глину, асбест и т. п.

Новый метод оценки твердых смазок или смазок с наполнителями был предложен Бойдом и Робертсоном [12]. Смазочный материал помещают между стальными пластинками. При испытании измеряют крутящий момент, необходимый для проворачивания одной пластинки относительно другой. Коэффициенты трения, измеренные на установке Бойда и Робертсона, приведены ниже.

Смазка	Угловое смещение пластинки	
	10°	50°
Дисульфид вольфрама	0,032	0,037
Дисульфид молибдена	0,032	0,033
Графит (сорт не указан)	0,036	0,058
Консистентная смазка с окисью цинка	0,071	0,080
Кальциевая консистентная смазка	0,073	0,082
Тальк порошкообразный	0,169	0,306
Слюда порошкообразная	0,257	0,305

2. НЕОРГАНИЧЕСКИЕ НАПОЛНИТЕЛИ В КОНСИСТЕНТНЫХ СМАЗКАХ

Материалы, использующиеся или рекомендуемые для применения в качестве наполнителей консистентных смазок, настолько разнообразны и многочисленны, что все они здесь не могут быть рассмотрены. Некоторые из наиболее употребительных неорганических наполнителей перечислены ниже. Близкие по составу наполнители в тех случаях, когда это возможно, объединены в следующие группы.

а) Различные модификации углерода: графит; газовая или ламповая сажа.

б) Силикаты: асбест — силикат магния; бентонитовые глины; силикат кальция; слюда — калиево-алюминиевый силикат; тальк или мыльный камень — метасиликат магния; вермикулит — водный силикат, получаемый при модифицировании слюды.

в) Порошкообразные металлы: алюминий; медь; свинец; цинковая пыль.

г) Окислы металлов: глинозем или окись алюминия; гидратированная окись алюминия; окись магния; свинцовый глет или монооксись свинца; свинцовый сурик (Pb_3O_4); двуокись титана; окись цинка.

д) Углекислые соли металлов: карбонат кальция; карбонат свинца; основной карбонат свинца — свинцовые белила.

е) Сульфиды металлов: трисульфид сурьмы; пентасульфид сурьмы; сульфид свинца; литопон (сульфид цинка и сульфат бария).

ж) Сульфаты металлов: сульфат бария; сульфат свинца.

Графит как наполнитель в консистентных смазках

Графит относится к наиболее широко применяемым при производстве консистентных смазок наполнителям. Сорта графитов сильно отличаются друг от друга. Природный графит содержит до нескольких процентов механических примесей. В тех случаях, когда требуется практическое отсутствие примесей, обычно используют искусственный графит, который

выпускается в виде порошка, чешуек или даже коллоидальных суспензий. Природный графит поступает в продажу в порошкообразном виде.

В спецификациях на графит обычно указывают тонкость помола и содержание в графите углерода и золы. Типичные спецификации на различные сорта графита приводятся в табл. 35. Природный графит встречается в форме чешуйчатых, кристаллических или аморфных отложений. Структура графита, а также содержание в нем примесей сильно сказываются на его смазочных свойствах.

Графит как смазочный материал

Результаты испытаний графита, по данным Глауха [35], обобщены в табл. 125. Как видно, структура графита оказывает значительное влияние на его свойства как смазочного материала. Хотя при испытаниях использовались масляные суспензии графита, аналогичные результаты, по всей вероятности, могут быть получены и в случае испытаний консистентных смазок, содержащих графит. Ниже показано, что применение чешуйчатого или кристаллического графита уменьшает износы узлов трения по сравнению с использованием чистых масел и масел, содержащих аморфный или искусственный графит.

Таблица 125

Противоизносные свойства масляных суспензий графитов, имеющих различную структуру [35]

Графит	Содержание углерода в графите, %	Содержание частиц, проходящих через сито 325 меш, %	Испытания на стенде		
			скорость вращения, *об/мин*	нагрузка, *кГ/см²*	уменьшение веса стальных вкладышей, *мг*
Аморфный	40	75	800	58,3	8,70
»	69	65	800	60,9	8,55
»	85	85	800	70.9	7,65
Чешуйчатый	85	95	800	71,3	3,70
»	99	94	800	85,3	2,60
Кристаллический	98,5	99	800	88,8	2,50
Искусственный	95,5	100	800	44,9	19,85
Исходное масло [1]	—	—	800	65,7	4,55

[1] Вязкость масла при 37,8° равна 68 *сст*.

Роль графита в улучшении процесса смазки трущихся поверхностей была выяснена в работе Цохера [80]. Графит адсорбируется на поверхности металла. Маленькие пластинки его располагаются своими большими плоскостями параллельно трущимся поверхностям. Благодаря этому поверхность металла становится значительно более гладкой и однородной. Кроме того, графитизированные поверхности хорошо адсорбируют масло и способствуют образованию прочного, тонкого, ориентированного слоя смазки на поверхности металла.

Севедж [67] утверждает, что смазывающие свойства графита определяются не только его структурой, но и наличием адсорбированных пленок, особенно воды, которые блокируют атомы углерода и обеспечивают образование поверхностей с низкой когезией к металлу.

Практическая целесообразность применения графита была подтверждена во многих случаях. Глаух [34] при проведении испытаний консистентных смазок (содержащих и не содержащих графит) установил,

что применение графитных смазок уменьшает потери на трение. Снижение мощности привода стана при применении графитных консистентных смазок может быть проиллюстрировано данными, приведенными в табл. 126.

Таблица 126

Уменьшение мощности приводов прокатных станов при применении графитных консистентных смазок

Прокатный стан	Средний расход энергии, *квт*		Уменьшение мощности привода стана, *квт*
	смазка, не содержащая графита	графитная смазка	
14″ штрипсовый стан	71	57	14
16″ штрипсовый стан (модель А)	138,8	112	26,8
16″ штрипсовый стан (модель Б)	144	108	36
12″ штрипсовый стан для прокатки меди	91,22	75,45	15,77

Примечание. Испытания проводились, очевидно, на станах, оборудованных подшипниками скольжения. Использование графитных смазок в подшипниках качения не рекомендуется.

По данным Боала [9], графитные смазки получили широкое распространение для смазывания открытых роликовых подшипников шеек валков прокатных станов, охлаждаемых струей воды. Это объясняется двумя причинами. Во-первых, введение графита в мягкие консистентные смазки, по-видимому, способствует увеличению стойкости пленки смазки к смыванию водой. Во-вторых, графит способствует разделению трущихся поверхностей и снижает опасность задира в условиях граничной смазки.

Применение графитных консистентных смазок для шеек валков прокатных станов описано Глаухом [34], который полагает, что графит заполняет углубления между микровыступами на трущихся поверхностях и тем самым улучшает условия работы узлов трения. Он указывает также, что графит обеспечивает хорошую смазку подшипников при температурах, вызывающих обугливание консистентной смазки.

Несмотря на указанные выше положительные свойства графита как смазочного материала, имеются веские возражения против применения графитных консистентных смазок в подшипниках качения. Глаух [35] упоминает о том, что консистентная смазка с 4% графита (содержание углерода 97%, содержание частиц, проходящих через сито 325 меш, 97%) успешно применялась в подшипниках качения шахтных вагонеток и быстроходных кузнечных прессов в течение многих лет. Уайтхед [76] также указывает, что в течение многих лет при эксплуатации прокатного стана, оборудованного крупными вертикальными роликовыми подшипниками, использовались графитные консистентные смазки. Но наряду с этим Причард [63] сообщает об относительно больших износах, имеющих место при применении обычных графитных смазок в подшипниках качения. Кроме того, наблюдается образование отложений графита. Джорджи [33] оценивает три различных образца графита как средне- и сильноабразивные материалы. В этих испытаниях в натриевую консистентную смазку вводили 10% графита. Сведения о режиме и результатах испытаний приведены на стр. 550 (рис. 153).

Графит используется для приготовления специальных смазочных материалов, например, противозадирных смазок, смазок для рессор, уплотнительных смазок для резьбовых соединений и т. д.

Производство графитных смазок

Наиболее целесообразно вводить в консистентные смазки графит непосредственно перед окончанием их изготовления. В случае добавления графита до образования структурного каркаса смазки может произойти осаждение наполнителя. Для производства графитных смазок следует выделять отдельные смесительные котлы, так как очистка котлов от остатков наполнителя связана с большими трудностями.

Использование порошкообразного графита сопровождается образованием пыли, которая оседает на стенках котла. Если смеситель не оборудован герметичной крышкой, графитная пыль загрязняет помещение, технологическое оборудование, а также смазки других типов, изготовляющиеся в этом же цехе. На одном из заводов консистентных смазок для приготовления масляных суспензий графита был создан герметизированный цех. Перекачка и использование масляных суспензий графита обычно не связаны с пылеобразованием. В некоторых случаях порошкообразный графит предварительно смачивают маслом, что предотвращает пылеобразование при его применении.

Для лучшего диспергирования графита в консистентных смазках могут использоваться, помимо обычных лопастных мешалок, другие перетирочные устройства. Срок службы технологического оборудования (подшипники, насосы), используемого для приготовления графитных консистентных смазок, меньше, чем в случае производства смазок без наполнителей.

Свойства графитных смазок

Изменение свойств консистентных смазок при введении в них графита зависит от концентрации наполнителя. Слабоокрашенные консистентные смазки, например, масленочные, после смешения с порошкообразным графитом приобретают синий оттенок. Введение 2—3% графита в консистентные смазки, приготовленные на темных маслах, не вызывает изменения их цвета. Добавка к смазкам, полученным на темно-зеленых маслах, 10% и более наполнителя приводит к снижению интенсивности зеленой окраски.

Тонкодисперсный чешуйчатый графит (от 1% и более), введенный в консистентные смазки, изготовленные на маслах, имеющих цвет по API ниже № 6, сообщает им серебристый блеск. Цвет масла при этом определяет основную окраску смазки. Если необходимо уничтожить синеватый оттенок, свойственный графитным консистентным смазкам, в их состав вводят оранжевые красители. Окраска прозрачных консистентных смазок (например, алюминиевых) после добавки чешуйчатого или порошкообразного графита изменяется в большей степени, чем непрозрачных смазок (например, кальциевых). Для облегчения распознавания графитных смазок и некоторые сорта их, изготовляемые на цилиндровых или темных маслах, добавляют крупночешуйчатый графит.

При концентрациях ниже 3% графит не оказывает существенного влияния на температуру каплепадения консистентных смазок. Если в смазке содержится свыше 20% графита, он будет препятствовать вытеканию ее из капсюля прибора для определения температуры каплепадения. На практике такое явление может наблюдаться при концентрации графита значительно ниже 20%.

Введение до 3% графита в консистентные смазки оказывает незначительное влияние на их консистенцию. При повышении содержания наполнителя консистенция смазок увеличивается. Например, пенетрация масленочной смазки после добавки 10% порошкообразного графита уменьшается с 325 до 295. Пенетрация смазок, в состав которых входит 15% кальциевого мыла, 45% порошкообразного графита и 40% масла ($\nu_{37,8^\circ}$ = = 20 *сст*) или 12,5% кальциевого мыла, 50% порошкообразного графита

и 37,5% масла ($\nu_{37,8°}$ = 260 *сст*), равна соответственно 105 и 135. Для получения смазок с такой же консистенцией без введения наполнителя потребуется увеличить концентрацию кальциевого мыла по крайней мере до 30%.

Некоторые операторы полагают, что добавление графита к кальциевым смазкам приводит к снижению их консистенции. Это, по-видимому, объясняется снижением температуры в котле при загрузке наполнителя. При перемешивании кальциевых смазок, например, пропусканием их через сетчатые фильтры при температурах ниже 80°, их консистенция несколько снижается. Если добавление графита не приводит к уменьшению температуры в варочном котле ниже 80°, то уменьшения консистенции смазок не наблюдается.

В незначительных концентрациях графит не оказывает существенного влияния на синерезис консистентных смазок. Коллоидная стабильность смазок, содержащих большое количество графита, улучшается.

Присутствие графита, по-видимому, не должно оказывать влияния на антиокислительную стабильность консистентных смазок. Однако Райт и Миллс [78] в результате исследования антиокислительных свойств консистентных смазок пришли к выводу, что присутствие коллоидального графита ухудшает стабильность смазок. При добавлении к натриево-кальциевой консистентной смазке 2,5% коллоидального графита индукционный период окисления снижается от 200 до 50 час. Эти исследователи указывают, что небольшие частички наполнителей могут служить центрами начала реакции окисления.

Состав и применение графитных смазок

В консистентные смазки широкого назначения добавляют, как правило, не более 5% графита. Чаще всего концентрация графита в таких смазках не превышает 3%. Из графитных смазок общего назначения можно указать масленочные смазки, смазки для тасси, волокнистые смазки и колесные смазки.

Маасс [49] приводит ряд рецептур главным образом кальциевых консистентных смазок, содержащих от 2 до 10% чешуйчатого графита. Такие смазки находят применение в узлах трения водяных насосов, на океанских судах и для смазывания трущихся плоскостей подъемных механизмов.

Одна крупная фирма изготовляет серию графитных масленочных смазок с пенетрацией от 85 до 385. В состав этих смазок входит масло вязкостью при 37,8° 65 *сст*, кальциевое мыло и 5% порошкообразного графита.

Федеральной спецификацией VV-G-671c предусматривается три сорта графитных кальциевых смазок, предназначенных для применения в прессмасленках узлов трения, работающих при температурах не выше 65°. Эти смазки получают на основе масел вязкостью при 37,8° от 65 до 85 *сст*. Они содержат 2—3% графита. Содержание углерода в графите должно быть не ниже 95% при полном отсутствии абразивных примесей.

Спецификация MIL-G-7187 предусматривает сорт графитной консистентной смазки, предназначенной для тяжелонагруженных механизмов периодического действия, например, шестеренчатых передач стартера или тихоходных подшипников скольжения. В этих случаях графит предотвращает заедание трущихся поверхностей в случае ненормальной подачи смазки в зону трения. Этот смазочный материал имеет узкое назначение и не рекомендуется для применения в подшипниках качения. Концентрация графита в рассматриваемой смазке составляет 4,5—5,5%.

Как уже указывалось, графитные смазки с успехом применяют в узлах трения прокатных станов. В состав смазки, используемой при пуске прокатных станов, оборудованных подшипниками скольжения, входят

нефтяной пек с температурой плавления 270° (40%), шерстяной жир (10%), цилиндровое масло (30%) и чешуйчатый графит (20%).

Боал [9] утверждает, что отдельные консистентные смазки, содержащие графит, хорошо зарекомендовали себя при эксплуатации в некоторых узлах трения прокатных станов. Графит может вводиться как в брикетные смазки, используемые для смазывания шеек валков прокатных станов старых конструкций, так и в обычные смазки, применяемые в прокатных станах, оборудованных централизованной системой смазки. Графитные смазки часто используют при эксплуатации плунжеров гидравлических насосов, трущихся поверхностей салазок конвейерных печей, передаточных цепей манипуляторов металлургических установок и агрегатов для горячего волочения, прокатки или ковки металлов.

Графит особенно эффективен при смазке рельсов или реборд колес на железных дорогах. Хикель [43] рекомендует применять в этих случаях кальциевую смазку с пенетрацией от 250 до 280, содержащую 10% графита. Смазка автоматически подается лубрикатором через перфорированную пластину на реборду колеса вагона и оттуда на поверхность железнодорожного рельса. Наличие пленки смазки снижает износ как рельсов, так и реборд колес, особенно при движении вагона на закруглениях железнодорожных путей (внешние рельсы). Согласно Хикелю [43] удельные давления в этих случаях достигают 35 000—56 000 *кг/см*^{2}. При применении графитных консистентных смазок срок службы внешних рельсов на закруглениях увеличивается в три раза.

Графит часто вводят также в уплотнительные смазки. Нордстром [61] описывает не растворимую в бензине смазку, в состав которой входит 32% твердого натриевого мыла, 52% мягкого калиевого мыла, 4% графита и 12% глицерина. Брунструм и Хилликер [14] рекомендуют смазку для запорной арматуры паропроводов, которая содержит 60% аморфного графита, 5% безводного кальциевого мыла и 35% сульфоната свинца. При получении смазки кальциевое мыло гидрированных жирных кислот вначале смешивают с графитом при 150°, после чего в варочный котел добавляют сульфонат свинца. Готовую смазку формуют в виде свечей.

Смазка для кузнечно-прессовых механизмов, предложенная Ходсоном [44], содержит стеарат алюминия (1,5—10%) и графит (15—20%). Она изготовляется на масле вязкостью при 37,8° от 7,5 до 20 *сст*.

В некоторых случаях графитные смазки должны удовлетворять специфическим требованиям. Так, графитные смазки для рессор легковых и грузовых автомобилей, с одной стороны, должны обеспечивать плавное смещение без заеданий рессорных листов относительно друг друга. С другой стороны, смазка должна уменьшать относительную скорость движения рессорных листов. Смазка для рессор (GM 4529 M) содержит 40% графита и 12% кальциевого мыла и готовится на масле вязкостью при 37,8° 20 *сст*. Для получения другой рессорной смазки (GM 4530 M) к кальциевой масленочной смазке с пенетрацией 225 добавляют 8—10% графита. Смазку для тросов тормозов (GM 4587 M) получают, вводя в кальциевую масленочную смазку с пенетрацией 225 12,5% графита. Графитная смазка с низкой температурой застывания (изготовляется по спецификации M-566), применяемая для смазки тросов тормозов, содержит от 9 до 11% кальциевого мыла, не более 0,2% свободных жирных кислот или 0,3% свободных щелочей, до 0,2% воды и 12—13% графита. Пенетрация смазки при 25° изменяется в пределах от 340 до 380. Консистентную смазку для плунжеров водяных насосов получают добавлением 12—14% порошкообразного графита к кальциевой смазке с пенетрацией от 220 до 250. Для изготовления рессорных смазок в алюминиевые консистентные смазки с пенетрацией 320—340 вводят от 25 до 35% чешуйчатого графита.

Смазки для резьбовых соединений труб должны выполнять антифрикционные и уплотнительные функции. Для приготовления таких смазок Бекерт и Фрейм [5] вводили в алюминиевые смазки графит с высоким со-

держанием глины и разными размерами частиц. Полученные смазки уплотняют резьбовые соединения труб лучше, чем большинство смазочных материалов других типов. В качестве уплотнительного материала использовалась также смесь 50% графита с 50% алюминиевой смазки, полученной на масле вязкостью 9,6 *сст* при 98,9° и имеющей пенетрацию после перемешивания 310. 100% графита должно проходить через сито в 100 меш, 18% — задерживаться ситом 200 меш. и 43% — задерживаться ситом 325 меш. При испытании резьбовых соединений, смазанных этой смазкой, под давлением до 350 *кГ/см*^{2} течь отсутствует.

В состав смазки для резьбы свеч зажигания двигателей внутреннего сгорания, предложенной Фолда [30], входит 30—50% тонкодисперсного наполнителя, 0,5—5% растворимых в масле оксигетероциклических аминов молекулярного веса от 300 до 400 и консистентная смазка, приготовленная на масле из нафтеновых нефтей. Наполнителем может служить мексиканский графит, содержащий примерно 85% графита и 15% глины. Через сито 325 меш должно проходить не менее 92% наполнителя.

Уплотнительная консистентная смазка для резьбовых соединений, сохраняющая, как указывает Хейн [41], пластичность при длительной эксплуатации в узлах трения, состоит из 40—90% высоковязкого, легколетучего полимера бутена молекулярного веса от 3000 до 10 000, 10—50% тонкоизмельченного твердого смазочного материала, например, графита, слюды или талька, и 0,5—5% лецитина, используемого в качестве диспергирующего агента.

Графит применяется для получения уплотнительных консистентных смазок также в смеси с другими наполнителями. Такие смазки рассмотрены в последующих разделах этой главы.

Каучукоподобный смазочный материал, предназначенный для применения в резиновых подшипниках акселераторов (спецификация GM 4652-М), содержит 40% порошкообразного графита и 60% жидкого мыла. Гроспернор [40] рекомендует применять графит для «самоидентификации» консистентных смазок. Для распознавания различных консистентных смазок используют искусственный графит с частицами разных размеров.

В консистентные смазки иногда вводят до 1% масляных суспензий коллоидального графита. Бартелл [4] утверждает, что размер частиц графита в таких суспензиях не превышает 0,25 μ. Для стабилизации суспензий используют различные агенты, например, растворимые в масле сульфонаты или лецитин.

Газовая сажа как наполнитель в консистентных смазках

Тонкодисперсная газовая или ламповая сажа часто применяется в качестве наполнителя консистентных смазок. Эффективность газовой сажи при использовании ее в качестве наполнителя зависит от тщательности диспергирования. При введении газовой сажи необходима интенсивная гомогенизация смазки с наполнителем. Использование газовой сажи связано с сильным пылеобразованием, значительно бо́льшим, чем при работе с порошкообразным графитом. Необходимо отметить высокую химическую стабильность газовой сажи и нерастворимость ее в различных жидкостях, с которыми она может контактироваться при применении.

Установлено, что обычная газовая сажа в консистентных смазках выполняет функции наполнителя. Ацетиленовая сажа является загустителем консистентных смазок и поэтому рассматривается в гл. 17.

Морвей [58] описывает пластичные смазки для шестеренчатых передач, отличающиеся хорошей адгезией к металлам в широком диапазоне температур. В состав этих смазок входит от 2 до 20% газовой сажи, от 1 до 30% нефтяных остатков, от 0,1 до 5% серного цвета и от 60 до 90% минерального масла. Лучшие результаты дает применение ацетиленовой или канальной сажи со средним диаметром частиц от 10 до 50μ.

Для получения низкотемпературных консистентных смазок Циммер и Морвей [79] загущали маловязкое масло (80—90%) канальной сажей с модифицированной поверхностью (5—15%), ацетиленовой сажей (3—10%) и нафтенатом цинка (0,1—2%). Антиокислительная стабильность консистентных смазок, содержащих канальную сажу, улучшается при обработке сажи хлоридами метил или этилсилоксанов с последующим гидролизом паром.

Морвей [59] указывает, что противоизносные свойства консистентных смазок, содержащих сажу и противозадирные присадки, улучшаются при использовании ацетиленовой сажи наряду с небольшим количеством газовой. Типичная рецептура смазки, рекомендуемой Морвеем: ацетиленовая сажа 10%, газовая сажа 6%, олеат свинца 10%, полиизобутилен 1%, осерненный жир 10% и минеральное масло 63%. При волочении проволоки используют кальциевую консистентную смазку с пенетрацией 230—250, содержащую от 1 до 1,5% газовой сажи.

Как указывает Кюри [24], первая высокотемпературная силиконовая консистентная смазка была приготовлена загущением силиконового масла специально обработанной газовой сажей. Пенетрация смазки после перемешивания равнялась 260—300. Смазка обладала чрезвычайно высокой антиокислительной и термической стабильностью, температура каплепадения у нее отсутствует. В состав этой смазки, по данным Педерсена [62], входит газовая сажа со средним размером частиц около 250 Å (8,94%) и силиконовая жидкость вязкостью 140 *сст* при 25°. Диспергирование сажи в силиконовой жидкости осуществляют путем их перемешивания при 115° и пропускания полученной суспензии через краскотерку.

Фитцсимонс и сотрудники [28] установили, что хотя силиконовые смазки, загущенные газовой сажей, имеют высокую химическую стабильность, тем не менее они мало пригодны для использования в подшипниках качения.

Асбест как наполнитель в консистентных смазках

Производство консистентных смазок, содержащих в качестве наполнителя асбест, достигает нескольких тысяч тонн. Такие смазки используют в механизмах ходовой части гусеничных тракторов (в основном для смазки негерметизированных узлов трения), подвергающихся действию грязи и воды. Потребность в подобных смазках сокращается в связи с изменением конструкции ходовой части гусеничных тракторов, но они широко применяются в настоящее время.

В качестве наполнителя консистентных смазок обычно применяют пылевидный асбест, не содержащий крупных частиц, задерживаемых ситом в 20 меш. Содержание в нем частиц, задерживаемых ситом в 30 меш, не должно превышать 16%. Принято считать, что присутствие твердых частиц в таком асбесте, полученном воздушной сепарацией, легко обнаружить при растирании его между стеклянными пластинками. Клемгард [47, стр. 689] указывает, что при испытании консистентных смазок с асбестовыми наполнителями в машине трения «Тимкен» износы в 10 раз выше, чем при испытании натриевых смазок.

В некоторых случаях асбестовые смазки содержат также в качестве загустителя мыла. Поскольку мыльно-асбестовые смазки находят ограниченное применение, здесь рассмотрены смазочные материалы, состоящие только из асбеста и масла. Укажем лишь на существование товарной кальциевой смазки, содержащей небольшое количество асбеста. Эта смазка обычно применяется в механизмах транспортных машин, сельскохозяйственного оборудования и в индустриальных механизмах.

Большинство консистентных смазок с асбестовыми наполнителями получают посредством смешения асбеста с маслом. Асбест засыпают через

вибрирующую сетку в масло. Перемешивание наполнителя с маслом обычно проводится при комнатной температуре. Лишь при применении цилиндрстоков с высокой температурой застывания необходим некоторый подогрев суспензии. Вязкость большинства масел, используемых для производства таких смазок, изменяется в пределах от 37,5 до 45 *сст* при 98,9°. Для получения асбестовых смазок применяют как брайтстоки, так и темные масла; в большинстве случаев для этой цели используют хорошо очищенные цилиндрстоки. Как правило, асбестовые смазки перед упаковой подвергают грубой фильтрации через сетки или перфорированные диски с отверстиями диаметром 3,2 *мм*.

Существует несколько сортов асбестовых смазок для тракторов. В табл. 127 приведены рецептуры и данные по пенетрации ряда таких смазок, выпускавшихся на одном из заводов США. Установлено, что при применении одного и того же масла содержание наполнителя может изменяться в указанных пределах, при этом пенетрация смазки остается примерно постоянной. Слабая зависимость пенетрации от содержания наполнителя способствует получению идентичных партий смазки.

Таблица 127

Асбестовые консистентные смазки для тракторов

Содержание цилиндрстока (вязкость при 98,9° 40—45 сст)	Содержание наполнителя, %	Пенетрация после перемешивания
95—97	3—5	Полужидкая смазка
93—94	6—7	То же
86—87	13—14	400—430
80—83	17—20	360—390
74—77	23—26	320—350
56—61	39—44	270—300

Когда смазка содержит только наполнитель (подобные продукты иногда называют «наполненными маслами»), всегда существует опасность ее расслоения, особенно при небольших концентрациях наполнителя. С целью предотвращения расслоения Шоенбаум [70] предлагает вводить в асбестовые смазки для тракторов 5—40% петролатума с температурой плавления выше 45°. Такие смазки содержат 1—25% асбеста и 50—90% масла вязкостью 45—55 *сст* при 98,9°.

Консистентные смазки с асбестовыми наполнителями (в их состав входит кальциевое мыло, минеральное масло и асбест) применялись не только как водозащитные агенты, но также в качестве электроизоляционных материалов. Удельное сопротивление смазки превышает 100 *мгом*, а диэлектрическая прочность 25 *кв*.

Ввиду недостаточной однородности сырья, используемого для производства асбестовых смазок, строгое соблюдение их рецептур не всегда возможно и целесообразно. Например, по спецификации AXS 1462 содержание асбеста в смазке должно быть 20—25%. Для получения смазок с должными эксплуатационными свойствами в некоторых случаях содержание асбеста приходилось повышать до 40—46%. Помимо этого в состав смазок вводили 5—6% кальциевого мыла.

Известны некоторые специальные смазки с асбестовыми наполнителями. Так, Арвесон [3] разрабатывал кислотоупорную смазку, хорошо прилипающую к металлам. В состав ее входит смесь минерального масла и углеводородного полимера, например, полиизобутилена с молекулярным весом не ниже 1000, соотношение количеств масла и полимера 30 : 70. В качестве наполнителя смазка содержит тонкоизмельченный асбест.

Читик и Шландт [20] рекомендуют применять канатную смазку, содержащую асбест, масло и полимерные соединения.

По данным Брунструма и Мак Ларена [15], антикоррозионная смазка для пробковых кранов может быть получена при смешении высокоплавких продуктов конденсации нафталина и хлорированного парафина с маслом, парафином и асбестом.

Адамс и Брунструм [2] разработали рецептуру смазки для шестеренчатых передач моечных машин. В состав смазки входит смазочное масло (50—95%), инертный неабразивный наполнитель, например, асбест, очищенный воздушной сепарацией (5—45%), и высокомолекулярные сложные эфиры жирных кислот, например, моноолеат глицерина (0,25—5%).

Асбест вводят в смазки также и в смеси с другими наполнителями. Некоторые из таких смазок рассмотрены ниже.

Другие минералы, близкие по составу к асбесту, но отличающиеся от него по кристаллической структуре, например, слюда, тальк и вермикулит, также используются в качестве наполнителей консистентных смазок. Эти наполнители рассмотрены особо.

Слюда как наполнитель в консистентных смазках

Чешуйчатую слюду иногда используют в качестве наполнителя для консистентных смазок. Прежде такие смазки под названием «слюдяные колесные смазки» достаточно широко применяли в механизмах сельскохозяйственных машин с конным приводом. Концентрация слюды в смазке обычно изменяется в пределах от 1 до 5%. Для облегчения распознавания слюдяные консистентные смазки иногда подкрашивают.

При испытании слюдяных смазок в подшипниках по методу Джорджи [33] не наблюдалось интенсивного абразивного износа, характерного для асбестовых смазок, однако на трущихся поверхностях подшипников были отмечены царапины и задиры, поэтому использование таких смазок в подшипниках качения вряд ли может быть рекомендовано.

Кук [22] советует вводить в уплотнительные смазки, приготовленные на основе крахмала, глицерина или гликолей, наряду с другими наполнителями (графитом, тальком и т. п.) от 5 до 50% измельченной слюды с частицами размером 180 меш.

Вермикулит как наполнитель в консистентных смазках

Вермикулит по составу, форме кристаллов и свойствам близок к слюде. Чешуйки его имеют золотисто-желтый цвет, благодаря которому их легко заметить в слабоокрашенных консистентных смазках. Вермикулит с успехом может вводиться в смазочные материалы, предназначенные для подшипников качения.

Дойли [26] получил смазочные материалы, вводя в консистентные смазки молотый вермикулит, термически обработанный при 300°. В такие консистентные смазки можно также вводить окись цинка или кадмия.

Тальк как наполнитель в консистентных смазках

Тальк, известный под названием «мыльный камень», может эффективно применяться в качестве наполнителя некоторых смазочных материалов. Например, Сидоришин [72] приготовил смазку, состоящую из смеси парафина, масла парафинового основания и талька.

В состав одной из смазок для шеек валков прокатных станов старой конструкции входит нефтяной пек (температура плавления 125°) — 47%, шерстяной жир — 7%, тальк — 27% и цилиндрсток (температура вспышки 260°) — 19%.

Как тальк, так и асбест входят в состав рессорных смазок, используемых при эксплуатации автомашин фирмы Форд. В состав смазки входят тальк или слюда (от 50 до 200%) и нефтяные сульфонаты щелочных металлов (от 10 до 15%), считая на базовое масло. Рецептуры этих смазок приведены в табл. 128.

Таблица 128

Рессорные смазки для автомашин Форд

Компоненты	Содержание компонентов, %	
	1940 г.	1941 г.
Масло для холодильных машин	73,6	44,4
Литейный тальк	14,3	8,4
Асбест	4,9	2,8
Масленочная смазка	7,2	44,4

Примечание. В спецификации 1941 г. указывается, что пенетрация смазки равна 330—350.

Шовальтер [71] рекомендует применять при гибке труб и волочении проволоки антикоррозионный эмульгирующийся смазочный состав, состоящий из следующих компонентов: 25—75% базового масла, 0,5—2% таллового масла, 0,5—2% диэтиленгликоля, 0,3—1% циклогексиламина, 0,05—0,2% стеариновой кислоты и около 38% талька или слюды.

Следует отметить, что применение талька или слюды в качестве наполнителей для смазок, используемых при волочении проволоки, более удобно, чем применение графита, ввиду того, что последний с трудом очищается с поверхности металла.

Можно привести, наконец, еще две рецептуры смазок, содержащих тальк. В состав первой из них входит 30—35% кальциевого мыла, 10—12% талька и масло ($\nu_{98,8^\circ} = 18-20$ *сст*). Вторая представляет кальциевую смазку, содержащую 5—10% талька и 10% бентонита. Можно указать, что пенетрация одной смазки с 30% смеси талька и бентонита после перемешивания равнялась 290—310.

Некоторые глины или силикаты как наполнители в консистентных смазках

Как указано в предыдущем разделе, бентонит находит применение и в качестве наполнителя консистентных смазок. Две брикетные смазки содержат бентонитовую глину (58% в одном случае и 34% в смеси с 8% графита в другом).

Бентонитовую глину, используемую в качестве наполнителя, следует отличать от химически обработанной глины, известной под названием «Бентон». Этот загуститель рассмотрен выше в гл. 17.

В качестве наполнителя для колесных смазок некоторое применение находила специально обработанная фуллерова земля, обычно применяемая для обесцвечивания жиров.

Джорджи [33] исследовал противоизносные свойства и абразивное действие натриевых смазок, в состав которых было введено по 10% силикатов Ca, Mg и Al-Mg. Испытания проводились на конических роликовых подшипниках в течение 200 час. Скорость вращения равнялась 1000 *об/мин*, нагрузка на подшипник составляла 75% от номинальной. Как оказалось, лишь силикат кальция не вызывает усиленного абразивного износа.

Металлические порошки как наполнители в консистентных смазках

Отдельные консистентные смазки в качестве наполнителей содержат некоторые обычно наиболее мягкие металлы в виде порошков или опилок. Ниже рассмотрены основные случаи применения таких наполнителей.

Дитрих и Вильямс [25] для фасонной штамповки магния и его сплавов рекомендуют применять смазку следующего состава: 50—70 частей алюминиевого порошка с частицами размером 120—400 меш, 20—30 частей пальмитата или стеарата калия или натрия и 10—20 частей гидрированного хлопкового или лярдового масла или масла земляных орехов.

В качестве наполнителя в консистентных смазках применяют мелкие свинцовые опилки. Так, Морган и Лове [57] для получения консистентной смазки удельного веса больше единицы рекомендуют следующую рецептуру (в %):

неочищенный петролатум	68,64
стеарат лития	8,8
тристеарат алюминия	1,76
олеат свинца	0,4
трибутилфосфит	0,4
свинец	20

Эта смазка имеет плотность 1,048 и в случае применения в механизмах подводных лодок не будет всплывать на поверхность.

Ролл [66] описывает тяжелую смазку для дейдвудных валов, перископов и артиллерийских установок подводных лодок. Для ее получения к кальциевой смазке добавляют тонкоизмельченный металлический свинец. Консистентные смазки подобного типа находят применение и в промышленности. Предполагается, что частицы свинца, взвешенные в смазке, попадая на трущиеся поверхности, откладываются в образующихся при износе ямках и царапинах. Эти смазки используют в шестеренчатых передачах и подшипниках, работающих в контакте с абразивами. Такие смазки могут содержать также окись свинца и свинцовые мыла.

Смазки, содержащие свинец, применяют в качестве уплотнительных материалов в резьбовых соединениях труб, для смазки шестеренчатых передач, а также узлов трения землечерпалок. При добавлении к смазкам, работающим в открытых подшипниках и подводных механизмах, от 5 до 10 % свинцового порошка срок службы смазки увеличивается. Можно указать также на консистентную смазку для узлов трения шасси автомобиля, в состав которой входит от 6 до 8 % порошкообразного свинца.

В состав смазок, известных под названием свинцовых смазок для трубной резьбы, часто входят порошкообразные металлы. Эти смазки предотвращают заедание резьбовых соединений труб или болтов. Они заполняют неровности в резьбе, что улучшает способность этих соединений выдерживать высокие нагрузки и давления. Такие смазки должны прежде всего иметь хорошие защитные свойства, высокую температуру плавления, достаточную химическую стабильность и малую испаряемость.

Применение порошкообразных металлов для смазок, используемых в резьбовых соединениях труб, очевидно, впервые было описано в работе Фрицелла [31]. Он замешивал цинковую, свинцовую или оловянную пыль в кальциевую смазку. Полученную смазку использовали в резьбовых соединениях бурильных труб. Одна из таких смазок представляла собой смесь 40 % цинковой пыли и 60 % солидола, загущенного 14 % кальциевого мыла и приготовляемого на маслах вязкостью от 20 до 43 *сст* при 37,8°. Кальциевое мыло придает смазке водоупорность, а цинковая пыль, по-видимому, улучшает смазочную способность в условиях высоких нагрузок.

При взаимодействии некоторых порошкообразных металлов, особенно алюминия и цинка, со щелочами выделяется водород. Раттиган [65] указывает, что при смешении солидола с цинковой пылью выделяется водород. Фелда [29] нашел, что с целью стабилизации смазок для резьбовых соединений, в состав которых входит кальциевое мыло и цинковая пыль, можно использовать олеиновую и стеариновую кислоты или животные жиры, взятые в количестве, достаточном для полной нейтрализации

свободной щелочи. Такие смазки могут быть улучшены также и другими способами (см. гл. 9).

Смазки для резьбовых соединений содержат обычно от 10 до 60% цинковой пыли. Хорошие результаты дает смешение цинковой пыли с солидолом на холоду, поскольку скорость выделения водорода увеличивается с повышением температуры. Следует отметить, что при бурном выделении водорода смесь смазок с цинковой пылью может выдавливаться из тары.

Кокур [48] использовал явление выделения водорода для облегчения удаления смазки с поверхности проволоки после волочения. Для очистки готовой продукции от смазок, содержащих алюминиевую или цинковую пыль, изделия обрабатывают раствором щелочи. Выделяющийся при этом газ способствует удалению смазки с поверхности деталей.

Наряду с металлическими порошками смазки могут содержать и другие наполнители. Смит [73] для получения низкотемпературных уплотнительных смазок вводил в кальциевые смазки до 20% алюминиевой или цинковой пыли, а также серу, осерненные масла или осерненные сложные эфиры.

С целью улучшения противоизносных свойств консистентных смазок, содержащих около 0,002% мягких коллоидальных металлов (свинца, алюминия, серебра, олова или вольфрама), к ним добавляли 0,3—5% фенилэтаноламина. Уместно отметить, что (по данным Джорджи) введение в натриевые смазки 10% порошкообразного цинка не вызывает абразивного износа конических роликовых подшипников.

Цвейфел [82] рекомендует использовать для уплотнения и смазки резьбовых соединений смазочный материал, в состав которого входит 10—22% чешуйчатой меди, 10—22% свинцовых опилок, 10—22% аморфного графита и 30—85% вязкого, полужидкого или маловязкого нефтяного разбавителя [81]. Результаты испытаний таких смазок описаны выше.

Мейбери [53], сообщая о разработке смазок для резьбовых соединений, сформулировал требования к качеству таких смазок. По его мнению, смазка должна:

1) обладать удовлетворительными смазочными свойствами для предотвращения задиров в резьбовых соединениях во время их свинчивания;

2) обладать удовлетворительными уплотнительными свойствами и обеспечивать герметичность соединений при температурах до 150°;

3) быть химически стабильной и не уплотняться или не окисляться в процессе эксплуатации;

4) быть достаточно водоупорной;

5) содержать инертные наполнители, предотвращающие утечку из резьбовых соединений труб;

6) легко наноситься щеткой на элементы резьбы на холоду;

7) не разлагаться и не изменять резко объем при температурах до 150°;

8) не разжижаться чрезмерно при повышении температуры до 150°.

При испытании в ноябре 1951 г. различных комбинаций порошкообразных металлов и других наполнителей, например, графита и дисульфида молибдена, Мейбери [53] установил, что наилучшие результаты были получены для суспензий свинца, цинка, меди и графита в силиконовых жидкостях. Испытания некоторых консистентных смазок на нефтяных маслах свидетельствуют о том, что смазки, загущенные 2,5—3% стеарата лития или алюминия и содержащие смеси тех же наполнителей, могут с успехом применяться в качестве уплотнительных для резьбовых соединений. Наилучшие результаты дает применение смазок, содержащих от 2 до 4% чешуйчатой меди, 18% графита и от 42 до 44% смеси порошкообразного свинца и цинка (2,35—3,17 вес. частей свинца на 1 вес. часть цинка). Смесь этих наполнителей диспергируют в 34—36% базовой консистентной смазки.

В присутствии тонкоизмельченной меди уменьшается трение в резьбе. С увеличением содержания меди в смазке с 2 до 4% вес. усилие при свинчивании деталей снижается на 10%. Свинец и цинк, по всей вероятности, способствуют улучшению герметичности резьбовых соединений. Плотность соединений сохраняется в течение длительного времени даже в условиях вибрации. Изменение соотношения свинца и цинка (в указанных выше пределах) не влияет на свойства смазок для резьбовых соединений. При повышении содержания цинка сверх указанного предела трение в резьбе возрастает. При понижении концентрации цинка герметичность соединений ухудшается.

Ниже приводится рецептура смазки для резьбовых соединений, работающих при высоких давлениях, опубликованная в бюллетене API 5A2, ноябрь 1952 г. (в %).

Базовая смазка, загущенная стеаратом алюминия	20,46
Силиконовая жидкость, XC-17, Доу-Корнинг	12,85
Силиконовая жидкость, XF-60, Доу-Корнинг	2,59
Графит (колумбийский)	18,00
Порошкообразный свинец	30,50
Чешуйчатая медь	3,30
Цинковая пыль (100% проходит через сито 100 меш, 60% проходит через сито 325 меш)	12,30

Алюминиевая смазка содержит 6,2% стеарата алюминия. Наполнители и другие компоненты смазки для резьбовых соединений смешивают и перетирают с базовой смазкой на холоду.

В качестве базовых пытались использовать бентонитовые смазки (в смеси с указанными выше наполнителями). Однако такие смазки не обеспечивают надежной герметизации резьбовых соединений при высоких давлениях.

Окиси металлов как наполнители в консистентных смазках

Окиси некоторых металлов применяли и применяют в качестве наполнителей консистентных смазок. Используемые для этих целей соединения не должны вызывать абразивного износа, который может быть связан с высокой твердостью или недостаточно высокой дисперсностью частиц наполнителя.

Джорджи [33] вводил в натриевые смазки по 10% окиси алюминия различных типов. Полученные смазки испытывались в конических роликовых подшипниках в течение 200 час. при 1000 *об/мин* и нагрузке, составляющей 75% от расчетной. Окись алюминия с частицами размерами 5—10 μ, применяемая для полировки металлов, вследствие высокой твердости вызывает чрезвычайно сильный абразивный износ подшипников. Окись алюминия, полученная по методу воздушной сепарации и имеющая размеры частиц около 0,1 μ, менее абразивна, хотя по твердости она не отличается от предыдущего наполнителя. Гидратированная окись алюминия имеет меньшую твердость. Благодаря этому даже при размерах частиц выше 10 μ такой наполнитель не вызывает абразивного износа узлов трения.

В качестве наполнителей, помимо окиси алюминия, применяют окись цинка, свинцовый сурик и окись свинца. Все эти наполнители способствуют некоторому увеличению абразивного износа узлов трения.

Некоторые товарные смазки с тонкодисперсными окисями металлов практически не вызывают абразивного износа. Отмечается, что при работе узлов трения на этих смазках трущиеся поверхности приобретают вид блестящих, хорошо отполированных.

Окислы некоторых металлов способны нейтрализовать кислые соединения. Так, в консистентную смазку, применяемую в консервном производстве, вводят для нейтрализации кислот, содержащихся во фруктах и овощах, окись магния.

Как указывает Маасс [49], к кальциевым консистентным смазкам в качестве красителя добавляют окись цинка (1—2,5%), не содержащую соединений свинца. Последние придают готовой смазке грязно-серый цвет.

Для диспергирования окисей металлов в смазках необходимы специальные перетирочные машины. Маасс [49] упоминает о применении для смешения окиси цинка с водой или маслом перетирочной машины со стальными валками. Образующуюся пасту добавляют к консистентным смазкам. Одна из фирм, применяющая в широких масштабах окись цинка, использует для диспергирования наполнителя коллоидную мельницу «Премьер». Окись цинка перетирают с частью смазочного масла, требующегося для приготовления консистентной смазки. Масляную суспензию смешивают с основной мыльной смазкой. На одном заводе для диспергирования наполнителей в консистентных смазках применяют перетирочную машину «Спидлайн».

Чаще всего в качестве наполнителя в консистентных смазках используют окись цинка. Для этой же цели применяют окись титана. Отчасти это объясняется тем, что окись титана интенсивно окрашивает смазки в белый цвет, превосходя в этом отношении окись цинка. Меркле [54] упоминает о применении двуокиси титана (до 10,5%) в качестве присадки, улучшающей противоизносные свойства консистентных смазок.

Хикель [42] описывает консистентные смазки для роликовых подшипников, одна из которых содержит окись цинка, а другая двуокись титана. Двуокись титана придает смазке резинообразную текстуру, вследствие чего срок работы таких смазок в подшипниках сокращается по сравнению с консистентными смазками, содержащими окись цинка.

По данным Мальца [52], введение от 5 до 25% коллоидальной двуокиси титана в кальциевые, литиевые или натриевые смазки повышает их температуру каплепадения и консистенцию и улучшает противоизносные свойства. Применение таких смазочных материалов наиболее целесообразно в подшипниках, работающих при высоких температурах.

Окись цинка как добавка к смазочным материалам известна достаточно давно. В этой связи можно указать на Британский патент 13936, выданный еще в 1890 г. Однако, по-видимому, только Уаттс [75] предложил добавлять от 2 до 10% окиси цинка к консистентным смазкам. Разработанные им содержащие окись цинка смазки применялись в течение длительного времени. Большинство их изготовлялось на базе кальциевых и натриевых смазок. В некоторых случаях окись цинка вводили и в смазки других типов.

В прошлом высказывались опасения, что при использовании смазок, содержащих окись цинка, на деталях узлов трения может отлагаться металлический цинк. В настоящее время установлено, что это не соответствует действительности. Напротив, при применении подобных смазок на трущихся поверхностях образуется износоустойчивая пленка, уменьшающая трение. Для смазок, содержащих окись цинка, характерны белый цвет и прозрачность.

Окись цинка пригодна для применения в качестве наполнителя консистентных смазок, если имеет следующие технические характеристики.

Содержание фракции, проходящей через сито 325 меш в %, не менее	99,85
» ZnO, %	99,3
» Pb, %, не более	0,07
» S %, не более	0,04
» Cd %, не более	0,04
Потери при сжигании, %	0,4
Удельный вес	5,65
Кажущаяся плотность, *г/см*³	0,25

В спецификации Форда М-4648-А описана белая консистентная смазка для тормозов и механизмов стеклоподъемников автомобиля.

С целью ее получения в смазку для подшипников качения добавляют 11% окиси цинка. Другая смазка этого типа, известная под названием жидкая белая смазка и вырабатываемая по спецификации М-4648-В, состоит из 11% окиси цинка и 89% легкого моторного масла.

Несколько лет назад на Южноафриканских железных дорогах в качестве рельсовых смазок применяли кальциевую смазку с добавкой 10% окиси цинка и от 18 до 22% графита, содержащего не менее 80% углерода. Вязкость масла, используемого для приготовления этой смазки, равна 20 *сст* при 37,8°. Пенетрация готовой смазки колеблется в пределах от 350 до 370.

Райт и Миллс [78] установили, что добавка 2,5% окиси цинка заметно улучшает антиокислительные свойства консистентных смазок.

В состав смазки для некоторых инструментов, приготовляемой на основе кальциевых смазок с пенетрацией от 220 до 295, входит от 10 до 25% свинцового сурика.

Карбонаты металлов как наполнители в консистентных смазках

Углекислые соли металлов не получили пока широкого распространения в качестве наполнителей консистентных смазок. Несмотря на это, Джорджи [33] исследовал смазки, содержащие основные и нормальные углекислые соли свинца. Смазка с добавкой нормальных свинцовых солей имеет неудовлетворительные эксплуатационные свойства, что связано с абразивными свойствами наполнителя.

Товарная противозадирная паста (G. M. 4701-M) имеет следующий состав: свинцовые белила — 58—62%, петролатум — 9—11%, графит — 9—11%, масло — 9—11% и битум — 9—11%.

Паста, выпускаемая в США по спецификации AN-C-53, содержит 60% свинцовых белил, 10% петролатума, 10% графита, 10% смазочного масла SAE 50 и 10% битума.

Меркле [54] рекомендует вводить в консистентные смазки от 3,5 до 10% тонкодисперсной основной углекислой соли свинца.

Сульфиды металлов как наполнители в консистентных смазках

Сульфиды некоторых металлов применяют как сухие смазочные материалы, а также в качестве наполнителей консистентных смазок. Такие наполнители обладают, очевидно, определенными антифрикционными свойствами, однако наряду с этим важное значение имеют и другие их характеристики. Джорджи [33] при испытании натриевых смазок, содержащих различные наполнители, в роликовых подшипниках установил, что в то время как введение SbS_3 вызывает абразивный износ узлов трения, применение в качестве наполнителя SbS_5 не связано с подобными последствиями. В дальнейшем будет рассмотрено также применение сульфидов некоторых других металлов, в частности, смеси сульфидов цинка и бария (литопона).

Джонсон [45] вводил литопон или белила (0,1—10%) в брикетную смазку, приготовляемую путем загущения минерального масла канделильским воском. Наполнитель использовался для окраски смазки в белый цвет.

Скалцити [69] добавлял к мыльным смазкам от 2 до 12% сульфида цинка или смеси сульфидов цинка и бария. По его данным, наполнители способствуют полировке трущихся поверхностей и придают им блеск. Меркле [56], рекомендуя добавлять к консистентным смазкам до 12% тонкодисперсного сернистого цинка, утверждает, что абразивный износ, связанный с высокой твердостью частиц наполнителя, обычно приводит лишь к полировке трущихся поверхностей, после чего заметный износ деталей узлов трения прекращается. Имеются также указания на то,

что белые смазки, содержащие сернистый цинк, не темнеют даже при длительной работе в узлах трения.

В другом случае Меркле [56] добавлял 10% тонкодисперсного сернистого цинка в консистентную смазку, которая содержала также 10% нафтената свинца. Такая смазка снижает износ металлических поверхностей.

Использование литопона в смазке, применяемой при волочении проволоки, по данным Бэра [6], весьма эффективно. В состав ее, кроме литопона (20—25%), входит натриевое мыло (15—20%). Жидкая фаза смазки на одну треть состоит из смоляного масла и на две трети из минерального смазочного масла.

Имеются данные о применении в качестве твердых смазочных материалов [7, 13] сульфидов, селенидов и теллуридов вольфрама, молибдена и титана, причем в качестве носителей этих твердых смазочных материалов в некоторых случаях используют консистентные смазки.

Купер и Демеролл [23] утверждают, что введение в консистентные смазки от 0,05 до 5% сульфида молибдена увеличивает прочность смазочной пленки. Робертсон [65а] использовал при производстве высокотемпературных противозадирных смазок сульфиды некоторых металлов. Одна из таких консистентных смазок была получена смешением диалкилсиликон-оксида (100 частей) с силикагелем (10—100 частей) и дисульфидом молибдена (0,1—100 частей). Процесс приготовления этой смазки заключается в кратковременном перетирании исходных компонентов в шаровой мельнице. В состав одного из смазочных материалов, содержащих дисульфид молибдена, входит также летучий растворитель.

Годфрей и Биссон [37] исследовали дисульфид молибдена в отношении его влияния на фреттинг-коррозию. В качестве носителя дисульфида молибдена была испытана, в частности, вязкая кальциевая смазка. Такая смесь обладала хорошими эксплуатационными свойствами, что, может быть, связано отчасти со свойствами не только дисульфида молибдена, но и использованной смазки.

Кахилл [16] получал смазочные материалы для фрикционных передач, используя абразивное действие наполнителей. В состав одной из фрикционных смазок входит 300 частей консистентной смазки, от 6 до 48 частей литопона, от 1,5 до 12 частей трепела и от 0,5 до 4 частей окиси алюминия. В процессе эксплуатации смазочный материал задерживается в углублениях дисков сцепления и способствует абразивному износу трущихся поверхностей. При этом на поверхности дисков образуется множество мелких царапин и микроскопических канавок, что способствует сохранению смазочного материала на поверхности фрикционных дисков. Постоянное присутствие смазочного материала, который не выдавливается под действием статической нагрузки и не удаляется в процессе эксплуатации, улучшает условия работы фрикционных передач этого типа.

Сульфиды вводятся в состав консистентных смазок также и в смеси с другими наполнителями. Одна из таких смазок рекомендуется Богартом и сотрудниками [10] для герметизации резьбовых соединений и клапанов. В этот смазочный материал входят следующие компоненты: касторовое масло (22 части), нефтяное масло (22 части), бентонит (27,5—37 частей), литопон (17—27,5 частей) и триэтилфосфат (1—2 части).

В консистентных смазках, разработанных Строссом и сотрудниками [74], загустителями являются сульфиды некоторых металлов. Учитывая высокую концентрацию этих материалов, следует считать, что в данном случае они играют роль инертных наполнителей смазок. Размер частиц сульфидов металлов, используемых в качестве наполнителей консистентных смазок, лежит в пределах от 0,01 до 0,3 μ. Одним из достоинств сульфидных наполнителей являются их высокие противозадирные свойства. В качестве примера можно указать на смазку, содержащую 35,7% сульфида никеля.

Различные неорганические вещества как наполнители в консистентных смазках

Иногда в качестве наполнителей консистентных смазок применяют некоторые тонкоизмельченные твердые неорганические материалы, отличные от описанных выше.

Джорджи [33] в результате испытаний натриевых смазок, содержащих наполнители, в подшипниках качения установил, что сульфат бария вызывает абразивный износ трущихся поверхностей. Напротив применение сульфата свинца не связано с абразивным износом узлов трения. Он испытал также в качестве наполнителя два сорта серного цвета. Один из них вызывал абразивный износ трущихся деталей.

Известна кальциевая смазка для станелей, которая содержит примерно 8% несвязанного гидрата окиси кальция, несомненно, играющего в ней роль наполнителя.

Кенней [19] рекомендует применять в качестве смазочного материала для ковочных штампов при производстве болтов смесь 70—90% гашеной извести и 10—30% консистентной смазки с пенетрацией 265—290 и температурой каплепадения 90°.

С целью получения защитной консистентной смазки для резьбовых соединений Кохен и сотрудники [21] готовили в коллоидной мельнице масляную суспензию хромата цинка (2%) и графита (5%). Получаемую пасту смешивали затем с алюминиевой консистентной смазкой. При 10-недельном испытании, заключавшемся в периодическом погружении стальных пластинок с ввинченными в них болтами в морскую воду, были получены положительные результаты. После окончания испытаний болты, покрытые смазкой, легко вывинчивались из пластинок.

Высококачественная смазка для кранов, предлагаемая Пуддингтоном [64], состоит из безводного глицерина, загущенного силикагелем. Она пригодна для применения в контакте с парами углеводородов при весьма низких температурах.

Проводя испытания смазок с различными наполнителями, Джорджи [33] установил, что введение в смазку тонкодисперсного силикагеля с частицами размерами не выше 3—5 μ не связано с абразивным износом трущихся поверхностей.

3. ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА КАК НАПОЛНИТЕЛИ В КОНСИСТЕНТНЫХ СМАЗКАХ

В качестве наполнителей консистентных смазок находят применение некоторые волокнистые материалы, например, волосы и пряжа, пропитываемые мягкими кальциевыми или натриевыми смазками. Такие смазочные материалы применялись для смазки подшипников скольжения. Предполагается, что при этом обеспечивается достаточная смазка трущихся поверхностей вала. В то же время в подшипнике не скапливается избыток смазки, который может вытекать или выбрасываться из узла трения.

В некоторых случаях в качестве наполнителей применяют тонкоизмельченные органические материалы растительного происхождения: пробку, кукурузные початки, отруби и т. п.

Абрамс и Хохвальт [1] применяли в качестве наполнителей некоторые грубодисперсные органические материалы, не растворимые в минеральных маслах и стабильные при высоких температурах. Предполагается, что эти частицы играют роль подвижных амортизаторов, лежащих между трущимися поверхностями, и благодаря этому позволяют значительно увеличивать допустимые нагрузки в узлах трения (иногда до 2100—5300 $кГ/см^2$).

Наиболее удобный метод получения таких смазок заключается в растворении органических материалов в жидком носителе (минеральном

масле) с последующей обработкой органического материала для перевода его в нерастворимую форму. Так, при продувке раствора минерального и тунгового масел воздухом в присутствии катализатора образуется не растворимое в минеральном масле окисленное тунговое масло. В других случаях нерастворимые органические вещества диспергируют в жидкостях, способствующих их набуханию. К таким веществам относится, например, лигнин.

Смазочные материалы аналогичного типа были приготовлены Нили и его сотрудниками [60], которые вводили в минеральные масла или жиры от 2% и выше твердых водорастворимых углеводов (сахарозу, декстрозу, декстрин и др.). При этом они получали твердые или полутвердые смазки, пригодные для применения в тяжелонагруженных узлах трения.

4. ТВЕРДЫЕ СМАЗОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Классификация твердых смазок

Наиболее обоснованная классификация твердых смазок была предложена Кемпбеллом [18]. Согласно этой классификации различают следующие основные типы твердых смазок:

1) слоистые твердые смазочные материалы;
2) органические соединения — мыла, воски и жиры;
3) химически активные покрытия;
4) мягкие металлы;
5) полимерные пленки;
6) различные пластичные материалы.

Общие сведения о твердых смазках

Кемпбелл [18] указывает, что пленка твердой смазки должна иметь достаточную механическую прочность, высокую адгезию и эластичность и образовывать на поверхности металла непрерывный слой. Кроме того, твердые смазки должны быть термически стабильными и иметь высокую температуру плавления. Химическая стабильность, теплопроводность и иногда электропроводность также определяют эксплуатационные свойства твердых смазок. Большинство из них имеют хорошие антифрикционные свойства, удовлетворительную химическую стабильность и в должной мере защищают смазываемые поверхности от коррозии.

Наличие небольших монодисперсных частиц твердой смазки позволяет получить стабильные весьма однородные смазочные пленки. Твердые смазки безусловно, не должны содержать абразивных примесей, например, частиц кремнезема. Цвет твердых смазок не имеет, как правило, особого значения, плотность их также имеет второстепенное значение. Следует все же отметить, что твердые смазки небольшой плотности более пригодны для приготовления стабильных дисперсных систем.

Одним из серьезнейших недостатков твердых смазок является их непригодность к «залечиванию» разрывов смазочной пленки. Вследствие этого срок службы пленки твердой смазки более ограничен, чем срок службы смазочных материалов других типов.

Слоистые твердые смазочные материалы

К слоистым твердым смазкам относятся графит, слюда, тальк, вермикулит, бура, нитрид бора, сульфат серебра и сульфиды некоторых металлов (например, дисульфиды молибдена, титана и вольфрама). Селениды и теллуриды молибдена, титана и вольфрама также относятся к слоистым твердым смазочным материалам.

Кристаллическая решетка рассматриваемых твердых смазок состоит из множества параллельных слоев. При этом силы связи между атомами внутри слоев значительно сильнее, чем силы сцепления между атомами, расположенными в соседних слоях кристаллической решетки. Такой характер связей в кристаллической решетке обусловливает легкое скольжение слоев смазки относительно друг друга. Чистые слоистые твердые смазки, даже если они вполне химически инертны, при нанесении на металлические поверхности в виде порошка не обеспечивают защиты их от коррозии.

Несмотря на то, что тонкие пленки слоистых твердых смазочных материалов уменьшают трение, Кемпбелл [18] утверждает, что такие пленки, как антифрикционные агенты, мало эффективны. Срок службы их может быть увеличен путем улучшения сцепления твердых смазок с металлическими поверхностями при помощи некоторых смолистых веществ.

Для нанесения графита и дисульфида молибдена на трущиеся поверхности используют различные способы. Феng [27] перечисляет следующие методы нанесения твердых смазок: натирание поверхности металла порошкообразной твердой смазкой при помощи пальцев или ватных тампонов; спрессовывание порошкообразной смазки, прижимаемой затем к трущимся поверхностям, что обеспечивает образование на них тонкой смазочной пленки; распыление или нанесение щеткой на трущиеся поверхности суспензии порошкообразной смазки в легколетучей жидкости с последующим испарением растворителя; применение связующих материалов (например, кукурузной патоки) для нанесения на поверхность металла смазочного слоя; пропитка материала подшипника, изготовляемого, например, из пористого металла, порошкообразным дисульфидом молибдена или графитом.

Кемпбелл [18], так же как Годфрей и сотрудники [36], рекомендует наносить сухие смазочные пленки на трущиеся поверхности, используя различные смолистые вещества. Такие покрытия приводят к значительному уменьшению износа как графитных, так и молибденово-дисульфидных смазочных пленок. Не все смеси порошкообразных смазок и связующих агентов одинаково эффективны. Кемпбелл [18] утверждает: «Некоторые предварительные исследования, проведенные в лабораториях фирмы Белл, показывают, что размер частиц, наличие посторонних примесей и соотношение количеств твердой смазки со связующими агентами являются основными факторами, определяющими срок службы смазочной пленки».

Использование графита или дисульфида молибдена, образующих сухие смазочные пленки, позволяет решить многие проблемы, возникающие при применении обычных смазочных материалов, например, смазку подшипников, работающих в вакууме.

Графит как твердая смазка

Низкий «коэффициент трения» графита только частично объясняется его кристаллической структурой. Севейдж [67] утверждает, что наличие на поверхности кристаллов графита адсорбированных молекул некоторых соединений (чаще всего воды) является важнейшим фактором, способствующим уменьшению износа трущихся поверхностей. Кемпбелл [16а] показал, что дезориентированный слой графита (нанесенный на медную пластинку при относительной влажности ниже 5%) в атмосфере инертного газа ($p = 760$ *мм* рт. ст.) быстро изнашивается, а на пластинке образуются царапины. При более высокой влажности коэффициент трения уменьшается, а износ пластинки практически прекращается. В отсутствии воды, но при достаточно больших концентрациях кислорода и углекислого газа износа пластинки также не наблюдается. Аналогичные

результаты дает применение (в отсутствии влаги) паров почти всех органических соединений. При нанесении графита на трущиеся поверхности в условиях повышенной влажности наблюдается упорядоченная ориентация плоскостей спайности кристаллической решетки, которые при этом располагаются под малыми углами по отношению к поверхности металла. Трение и износ все еще остаются незначительными при уменьшении относительной влажности до 0,4%. В вакууме при весьма небольших значениях влажности, как показал Севейдж [67а], износ монокристаллов графита происходит по плоскостям спайности. Эти данные противоречат экспериментам Кемпбелла [16б], что объясняется Севейджем как результат различной прочности адсорбционных связей в плоскостях спайности и на гранях кристаллов графита.

Графит как смазочный материал может аффективно применяться при температурах выше 315°. Это связано с тем, что при температурах порядка 350° он практически не окисляется. Окисляемость графита сильно зависит от степени его дисперсности.

Графит, по-видимому, наиболее широко распространен по сравнению со всеми другими твердыми смазками, что связано с его недефицитностью и низкой стоимостью. Области применения графита чрезвычайно многообразны. Можно указать следующие примеры. Для получения тонких нитей вольфрамовую проволоку протягивают через алмазные фильеры при температуре 600°. В процессе волочения применяют коллоидный графит, иногда диспергируемый в воде. При спекании порошкообразного металла и графита могут быть получены материалы, идущие на изготовление щеток электромоторов, а также вкладышей подшипников.

Дисульфиды, селениды и теллуриды металлов как твердые смазки

В качестве твердых смазок рекомендуется использовать дисульфиды, селениды и теллуриды молибдена, титана и вольфрама. В последние годы наиболее широкое распространение получил дисульфид молибдена. Он может быть получен в виде порошка различной степени дисперсности и чистоты. В большинстве работ, посвященных вопросу применения дисульфида молибдена, его чистота не оговаривается. Следует указать, что хорошие результаты дает применение материалов, содержащих не менее 99% MoS_2. Несмотря на это, согласно спецификации MIL-L7866, содержание MoS_2 может быть снижено до 98%.

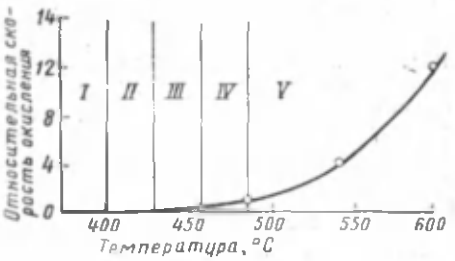


Рис. 154. Относительная скорость окисления MoS_2 (скорость окисления при 480° принята за единицу).

I — отсутствие заметного окисления; *II* — образуется тонкая окисная пленка; *III* — медленное, но заметное окисление; *IV* — образуется различимый главом желтовато-белый MoO_3; *V* — сильное окисление [8].

По данным Биссона [8], MoS_2 начинает медленно окисляться до MoO_3 при температуре 400°. Скорость окисления при повышении температуры постепенно увеличивается (рис. 154) и достигает высоких значений при температурах порядка 565° и выше. Продукты окисления состоят из окиси молибдена, обладающей высокой абразивностью, и серы — корроазионно-опасного агента. Годфрей и сотрудники [36] утверждают, что пленка дисульфида молибдена сохраняет свою эффективность в качестве смазочного материала при окислении до тех пор, пока весь MoS_2 не будет окислен. Результаты исследования трения стали по стали в присутствии различных твердых смазок представлены на рис. 155. Из рисунка видно, что MoO_3 обладает очень плохими смазочными свойствами.

Дисульфид молибдена практически не защищает смазываемые поверхности от коррозии. Для улучшения антикоррозионных свойств сульфидов, селенидов и теллуридов молибдена, титана и вольфрама Мак Брайд [50] рекомендует применять в качестве добавок к ним соединения шестивалентного хрома. К этим ингибиторам относятся бихроматы калия или натрия, хромовая кислота, а также хроматы цинка, свинца или бария. Эти соединения могут наноситься на металл в виде водных суспензий, содержащих смачивающие агенты, или в виде суспензий в органических растворителях, например, ксилоле.

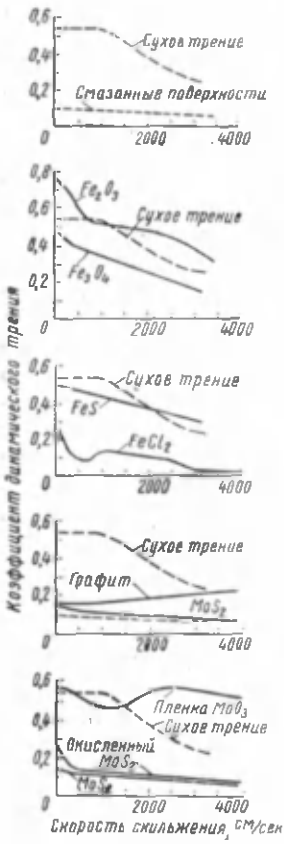


Рис. 155. Зависимость коэффициентов трения стали по стали от скорости скольжения при различном состоянии поверхностей трения [8].

Твердые органические смазки — мыла

Мыла не обладают достаточно высокими температурами плавления и хорошей термической стабильностью, характерными для неорганических соединений. Тем не менее сухие мыла являются весьма ценными смазочными материалами. В частности, следует указать, что низкие температуры плавления способствуют «самозалечиванию» мыльной смазочной пленки.

Наиболее широко сухие мыла применяют в качестве смазочных материалов при волочении проволоки и штамповке металла. При волочении проволоки возникают давления от 1250 до 2100 *кГ/см*². Для снижения трения в этих условиях почти повсеместно применяют сухие мыла. Во многих случаях проволоку протаскивают через сухой мыльный порошок, при этом на нее налипает достаточное для смазки количество мыла. Наряду с натриевыми мылами при волочении применяют пальмитат алюминия, а также стеараты алюминия, кальция и цинка. Вильямс [77] указывает, что мыльная пленка, электролитически осаждаемая на проволоке, является высокоэффективным смазочным материалом. Для получения такой пленки проволоку (катод) обрабатывают раствором стеарата натрия (анод).

В качестве смазочных материалов при формовании пластмасс и резины с успехом используют стеараты бария, кальция, свинца и цинка. Упомянутые вещества, а также стеарат магния применяют для облегчения штамповки металла, дерева, фибры, пластических материалов, резины, бумаги и кожи. «Текучесть» гранулированных материалов повышается при их покрытии металлическими мылами, которые действуют подобно смазочным материалам.

Твердые органические смазки — жиры и жирные кислоты

К твердым смазочным материалам относятся специально обработанные жиры и жирные кислоты с температурой плавления, значительно превышающей 40°. Иногда при формовке металлов и волочении проволоки применяется порошкообразная стеариновая кислота. Преимущества, получаемые при применении таких соединений, заключаются в том, что при взаимодействии жиров и жирных кислот с металлами образуется пленка мыла. Некоторые типы проволок обрабатывают известью. В этом случае при протаскивании проволоки через слой порошкообразной жирной кис-

лоты на ее поверхности образуется кальциевое мыло, которое затем действует в качестве смазки.

Благодаря химической активности жирных кислот, например, стеариновой кислоты, они обеспечивают значительное снижение трения и соответственно в большой степени уменьшают износ различных металлов, даже при температурах, соответствующих температурам плавления используемых стеаратов металлов.

Иногда в качестве твердых смазок применяют продукты обработки жирных кислот. К таким материалам относятся некоторые амиды и сложные эфиры, например, стеараты гликолей и т. п.

Твердые органические смазки — парафины (воски)

Природные воски с высокой температурой плавления имеют в качестве твердых смазок весьма ограниченное применение. Более широкое распространение получили парафины, извлекаемые из нефти. Такие материалы, являясь неполярными соединениями, прилипают к поверхности металла значительно хуже, чем жиры или жирные кислоты. Поэтому парафины можно использовать лишь при относительно легких условиях работы.

Парафиновые смазочные пленки способны к «самозалечиванию». Такие пленки могут быть получены при натирании металлических поверхностей твердым парафином, а также из расплава или раствора парафина в летучих жидкостях. Кемпбелл [18] указывает следующие случаи применения парафиновых смазок. Смесь микрокристаллического парафина со спермацетовым маслом или небольшим количеством стеариновой кислоты с успехом используют для приработки шестерен или слабонагруженных узлов трения точных приборов. Поверхность проволоки, закладываемой на длительное хранение, часто покрывают тонким слоем высокоплавкого синтетического парафина.

Химически активные покрытия как твердые смазки

Кемпбелл [18] перечисляет покрытия, обладающие антифрикционными свойствами: сульфидные, хлоридные, фосфидные, фосфатные, оксидные и щавелевокислые пленки. Первые четыре типа пленок могут быть получены в результате взаимодействия противозадирных присадок и металлических поверхностей в тяжелонагруженных узлах трения.

Химически активные покрытия способствуют некоторому снижению коэффициента трения. В связи с этим они могут применяться в некоторых случаях для замены консистентных смазок или жидких смазочных материалов.

Мягкие металлы как твердые смазки

К мягким металлам, применяемым в качестве твердых смазок, уменьшающих трение твердых металлов, например, стали по стали, относятся индий, свинец, олово, цинк, медь и барий. Эффект скольжения твердых металлов по мягким используется в подшипниках скольжения, заливаемых антифрикционными сплавами, например, баббитом. В этих случаях твердый стальной вал скользит по мягкому металлу. Трение существенно облегчается в присутствии масел или консистентных смазок.

При применении всех перечисленных выше твердых смазочных материалов следует соблюдать известные предосторожности. Твердые смазки практически не применяются в подшипниках качения, так как использование их в этих случаях может привести к нежелательным последствиям.

Полимерные пленки как твердые смазки

Кемпбелл [18] утверждает, что хотя опыт применения пластичных пленок в качестве твердых смазок ограничен, можно указать на применение пористых металлов, пропитываемых политетрафторэтиленом. Боуэрс и сотрудники [11] исследовали фрикционные и деформационные свойства производных полиэтилена, содержащих различные количества фтора и хлора.

При этом было установлено, что главным недостатком пластических материалов, подобных найлону, является их плохая теплопроводность. Поскольку теплота трения не рассеивается достаточно быстро, возможен местный нагрев трущихся поверхностей выше температур плавления пластичных материалов, что связано с задиром трущихся поверхностей.

Различные неорганические материалы как твердые смазки

Кемпбелл [18] причисляет к этой группе разнообразные твердые неорганические соединения, которые не могут быть отнесены к рассмотренным выше классам твердых смазок. В эту группу входят, например, бентониты и некоторые другие глины. Многие наполнители консистентных смазок могут быть отнесены к этому же классу твердых смазок.

Применение твердых смазок

Основные типичные случаи применения твердых смазок были рассмотрены Кемпбеллом [18]. Некоторые из них описаны ниже.

Графит и дисульфид молибдена применяют для смазки подшипников, работающих в широком диапазоне температур, например, в узлах трения реактивных двигателей. В этих случаях могут быть использованы и некоторые другие твердые смазки.

Твердые смазки часто работают в условиях, предъявляющих высокие требования к химической и термической стабильности смазочных материалов, а также их инертности к окружающей среде (например, растворителям). Можно указать, например, на применение твердых смазок в механизмах электролитических ванн.

Некоторые типы твердых смазок используют в тех случаях, когда необходимо исключить опасность загрязнения механизмов смазочными материалами, вытекающими из узлов трения. В качестве примера можно указать на электронные приборы, где недопустимо попадание жидких смазок на электрические контакты.

Твердые смазки с успехом применяют в периодически работающих механизмах, с длительными перерывами между периодами эксплуатации. К таким агрегатам относятся управляемые снаряды, радиолокационные установки и т. п.

Твердые смазки пригодны для использования в труднодоступных узлах трения и в тех подшипниках, где смазочные материалы других типов плохо удерживаются.

Поскольку органические смазочные материалы не могут применяться для смазывания металлических контактов в электрических машинах, щетки электромоторов и генераторов изготовляют из прессованного графита.

В тех случаях, когда необходимо избегать накопления пыли, целесообразно применять твердые смазки. Это относится в первую очередь к некоторым текстильным машинам.

Кемпбелл [18] указывает, что некоторые твердые смазочные материалы предотвращают фреттинг-коррозию, однако этот вопрос находится еще в стадии изучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Abrams Victor R., and Hochwalt Carroll. U. S. Pat. 2089680, aug. 10, 1937.
2. Adams Elmer W., and Brunstrum Lawrence C. U. S. Pat. 2268234, dec. 30, 1941.
3. Arveson Maurice H. U. S. Pat. 2094576, oct. 5, 1937.
4. Bartell Floyd E. U. S. Pat. 2176879, oct. 24, 1939.
5. Beckert H. J. and Frame W. M. Proc. API, Sec. IV, No. 21, 24—40, 1940.
6. Behr Edgar G. U. S. Pat. 1491127, apr. 22, 1924.
7. Bell M. E. U. S. Pat. 2387872, oct. 30, 1945.
8. Bisson E. E. Lubrication Eng., 9, 75, 1953.
9. Boal John F. Iron Steel Eng., 28, 60, 1951.
10. Bogart L. G. V. and Manuel R. W. U. S. Pat. 2412929, dec. 17, 1946.
11. Bowers R. C., Clinton W. C. and Zisman W. A. ASLE Annual Meeting, 1953.
12. Boyd John and Robertson B. P. Trans. ASME, 67, 51—6, 1945.
13. Brace Porter H. Canadian Pat. 439296, jan. 21, 1947.
14. Brunstrum Lawrence C. and Hilliker William P. U. S. Pat. 1982200, nov. 27, 1934.
15. Brunstrum Lawrence C. and MacLaren Frederick H. U. S. Pat. 2119522.
16. Cahill Lysle D. U. S. Pat. 2419252, apr. 22, 1947.
16a. Campbell W. E. and Kozak R. Trans. ASME, 70, 491, 1948.
16б. Campbell W. E. «Mechanical Wear», p. 103, Cleveland, American Society of Metals, 1950.
17. Campbell W. E. Symposium on Fretting Corrosion, ASTM Meeting, july 1952.
18. Campbell W. E. Lubrication Eng., 9., 195—200, 1953.
19. Canney Charles G. U. S. Pat. 2531553, nov. 28, 1950.
20. Chittick Martin B. and Schlandt Arthur F. U. S. Pat. 2211254, aug. 13, 1940.
21. Cohen M., Halferdahl A. C. and Puddington I. E. Can. J. Research, 26F, 347—8, 1948.
22. Cook James F. U. S. Pat. 2382860, aug. 14, 1945.
23. Cooper Hugh S. and Damerell Vivian R. U. S. Pat. 2156803, may 2, 1939.
24. Currie C. C. Lubrication Eng., 4, 220—2, 1948.
25. Dietrich Robert L., and Williams Rexford W. U. S. Pat. 2486130, oct. 25, 1949.
26. Doyle John D. British Pat. 499338, jan. 23, 1939.
27. Feng I-Ming, Lubricating Eng., 8, 285, 1952.
28. Fitzsimmons Vincent G., Merker Robert L. and Singleterry Curtis R. Ind. Eng. Chem., 44, 556, 1952.
29. Folda Bert, Jr. U. S. Pat. 2211373, aug. 13, 1940.
30. Folda Bert, Jr. U. S. Pat. 2460632, feb. 1, 1949.
31. Frizell DeRalph. U. S. Pat. 1758598, may 13, 1930.
32. Evans J. H. J. Inst. Petroleum, 25, 729—50, 1939.
33. Georgi C. W. Inst. Spokesman, 12, No. 9, 1921, 1948.
34. Glauch E. S. Iron Steel Engr., 8, 215—220, 1981.
35. Glauch E. S. Iron Steel Engr., 28, 58—60, 1951.
36. Godfrey Douglas and Nelson Erva C. NACA, TN 1882, 1949.
37. Godfrey Douglas and Bisson Edmond E. NACA, TN 2180, sept. 1950.
38. Ibid., NACA Tech. Note 2628, feb. 1952.
39. Ibid., NACA Tech. Note 2802, oct. 1952.
40. Grosvernor Wm. M. U. S. Pat. 2088412, july 27, 1937.
41. Hain Geo M. U. S. Pat. 2581407, jan. 8, 1952.
42. Hickel Albert E. Petroleum Refiner, 25, 61—4, 1946.
43. Hickel Albert E., Petroleum Refiner, 25, 518—20, 1946.
44. Hodson Walter D. U. S. Pat. 2345198, march 28, 1944.
45. Johnson Harry E. U. S. Pat. 2269720, jan. 13, 1942.
46. Kelly John P. U. S. Pat. 2419144, apr. 15, 1947.
47. Klemgard E. N. Lubricating Greases: Their Manufacture and Use, New York, Reinhold Publishing Corp., 1937.
48. Kocour Cyril U. S. Pat. 1884749, oct. 25, 1932.
49. Maass W. Seifensieder-Ztg., 66, 172—85, 1939.
50. McBride Byron V. U. S. Pat. 2619458, nov. 25, 1952.
51. MacDonald R. T. and Dreher J. L. Inst. Spokesman, 17, No. 1, 16, 1953.
52. Maltz Heinrich. German Pat. 803781, apr. 9, 1951.

53. Mayberry M. G. Petroleum Engr., 24, B56, 1952.
54. Merkle George E. U. S. Pat. 2285452, june 9, 1942.
55. Ibid., 2285453, june 9, 1942.
56. Ibid., 2285739, june 9, 1942.
57. Morgan John D. and Lowe Russell E. U. S. Pat. 2383148, aug. 21, 1945.
58. Morway Arnold J. U. S. Pat. 2477311, july 26, 1949.
59. Ibid., 2487260, nov. 8, 1949.
60. Neely Geo. L., Kavanagh Frank and Farrington Bruce B. U. S. Pat. 2176509, oct. 17, 1939.
61. Nordstrom Sven Johan. U. S. Pat. 1514095, nov. 4, 1924.
62. Pedersen Wm. W. U. S. Pat. 2486674, nov. 1, 1949.
63. Pritchard C. E. Inst. Spokesman, 15, No. 7, 11, 1951.
64. Puddington I. E. Anal. Chem., 21, 316, 1949.
65. Rattigan Edwin D. U. S. Pat. 1838189, dec. 29, 1931.
65a. Robertson Billy P. U. S. Pat. 2449510, sept. 14, 1948.
66. Roll K. H. Steel, 127, No. 20, 98—9, 1950.
67. Savage Robert H. J. Applied Phys., 19, 1—10, 1948.
67a. Ibid., «Mechanical Wear», p. 95, Cleveland, American Society for Metals, 1950.
68. Ibid., Ann. N. Y. Acad. Sci. (Art. 4), 862, 1951.
69. Scalzitti Sebastian R. U. S. Pat. 2283581, may 19, 1942.
70. Schoenbaum Geo. H. U. S. Pat. 2303068, nov. 24, 1942.
71. Showalter Jere C. U. S. Pat. 2599353, june 3, 1952.
72. Сидоришин И. И. Советский патент 47030, май 31, 1936.
73. Smith Heischel G. U. S. Pat. 2065247—48.
74. Stross Fred H. and Abrams Stanley T. U. S. Pat. 2635078, apr. 14, 1953.
75. Watts U. S. Pat. 2043638, june 9, 1936.
76. Whitehead D. E. Inst. Spokesman, 15, No. 7, 13, 1951.
77. Williams R. C. Ind. Eng. Chem., 31, 725—7, 1939.
78. Wright F. L. and Mills H. A. ASTM preprint No. 94, 1938.
79. Zimmer John C., and Morway Arnold J. U. S. Pat. 2487261, nov. 8, 1949.
80. Zocher H. Naturwiss, 13, 1015, 1925.
81. Zweifel Henry C. Paper, NLGI Annual Meeting, 1950.
82. Ibid. U. S. Pat. 2543741, feb. 27, 1951.

ГЛАВА 19

ОСТАТОЧНЫЕ НЕФТЕПРОДУКТЫ И ПЕТРОЛАТУМЫ КАК СМАЗОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Асфальтовые остатки (битумы) широко используют в качестве смазочных материалов. Ввиду высокой консистенции битумы продают в большинстве случаев на вес. В связи с этим их целесообразно рассмотреть одновременно с описанием консистентных смазок. Сказанное относится также и к петролатумам. В настоящей главе не рассматриваются смазочные материалы, содержащие значительные количества мыла, играющего роль загустителя.

2. БИТУМЫ КАК СМАЗОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Существует два основных типа битумов. Первый из них представляет собой тяжелый остаточный продукт перегонки масляных полугудронов с паром или под вакуумом. Вязкость его зависит от состава исходного сырья. Ко второму типу относятся окисленные битумы. Окисление их может проводиться в присутствии катализаторов. В связи с изменениями технологии переработки нефти возможно появление асфальтовых остатков других типов. Рассматриваемые далее материалы получают либо путем разгонки остатков от переработки нефти, либо (реже) путем компаундирования.

Для приготовления смазок используют битумы вязкостью от 660 до 1100 *сст* при 98,9°. Битумы разбавляют темными неочищенными маслами вязкостью при 98,9° не ниже 43 *сст*. Присутствие в битумах сколько-нибудь значительных количеств твердого парафина нежелательно. Несмотря на то, что зольность этих продуктов обычно не регламентируется, содержание в них неорганических веществ должно быть по возможности минимальным.

При продувке воздухом, особенно в случае применения катализаторов, температура размягчения битумов повышается и смазка затвердевает (число пенетрации снижается). Гойберг [5] получал смазку для тяжелых условий работы, смешивая окисленный битум с некоторыми нефтяными фракциями (15—70%). Свойства смазки, полученной таким способом, приведены в табл. 129.

В табл. 130 приведены свойства ряда смазочных материалов, представляющих собой битумы, не подвергавшиеся продувке воздухом, или слабоокисленные остаточные нефтепродукты. В некоторых случаях в такие смазки добавляют менее вязкие нефтепродукты. Смазки, представленные в этой таблице, фактически являются вязкими минеральными маслами, не содержащими никаких наполнителей или присадок.

Иногда к подобным смазкам для повышения их водоупорности добавляют поверхностно-активные агенты. К ним относятся, в частности, нефтяные сульфонаты. Перед заправкой вязких нефтепродуктов в узлы трения их приходится подогревать. Иногда для снижения их вязкости

Таблица 129

Битумные смазки для тяжелых условий работы [5]

Показатели	Образцы		
	1	2	3
Температура каплепадения, °С	120	85	57
Пенетрация при 25°	94	193	330—350
» 0°	—	—	250
Растворимость в CCl_4, %	—	—	99
Температура вспышки, °С	—	—	237,8

Таблица 130

Смазки для канатов и шестеренчатых передач

Показатели	Образцы				
	1	2	3	4	5
Вязкость при 98,9°, *сст*	95—115	190—235	420—485	615—705	1055—1165
Пенетрация при 25°	420—450	370—400	330—360	270—300	230—260
Температура застывания, °С	10	18	29	32	38
Температура вспышки, °С	175	180	190	218	260
Температура воспламенения, °С	220	224	232	260	310
Растворимость в CS_2, %	100	99,6	99,5	99,5	99,5
в CCl_4, %	99,9	99,8	99,8	99,8	99,8
Удельный вес d_{15}^{15}	0,9561	0,9593	0,9626	0,9659	0,9692

применяют летучие растворители. Например, при разбавлении нефтяных остатков ($\nu_{98,9°} = 440$ *сст*) 10—15% керосина они легко наносятся на трущиеся поверхности при комнатной температуре. Разбавленные остаточные нефтепродукты легко проникают между нитями канатов, на которых после испарения растворителя остается слой смазки.

Встречаются также смазки, приготовляемые на битумах с добавкой наполнителей или мыл. Такие мыла обычно не служат загустителями, но придают смазке необходимые эксплуатационные свойства. Например, для увеличения водоупорности смазок применяют стеарат цинка. Для улучшения противозадирных свойств используют нафтенат свинца. Подобные присадки рекомендуются Душоном и сотрудниками [2], а также Оберлинком и сотрудниками [7].

Присутствие серы влияет на свойства остатков примерно так же, как и продувка их кислородом. Кроме того, сера улучшает противозадирные свойства смазок. Гале [4] рекомендует способ получения твердого смазочного материала, основанный на нагревании смеси 100 частей битума и нефтяного смазочного масла с 5—15 частями серы до 175—290°.

3. ПРИМЕНЕНИЕ БИТУМОВ В КАЧЕСТВЕ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Битумы обычно применяют для смазки узлов трения промышленного оборудования. Названия таких смазочных материалов часто определяют основные области их применения: например, смазки для открытых подшипников, канатные смазки и т. п.

Здесь целесообразно остановиться на свойствах канатных смазок. Кричлоу и Флинн [1] перечисляют основные требования к качеству канатных смазок.

1. Канатные смазки должны обеспечивать образование прочной смазочной пленки на отдельных проволоках, из которых сплетены стальные тросы.

2. Смазочная пленка должна прочно прилипать к смазываемым поверхностям и быть устойчивой к действию воды и других коррозионноопасных жидкостей в течение длительного времени.

3. Канатные смазки должны предохранять от износа элементы тросов и канатов за счет снижения трения между волокнами канатов и стальными проволоками. Эти смазки должны предотвращать развитие бактерий в волокнах канатов; кроме того, они не должны вызывать затвердевания или размягчения волокон каната.

4. При температуре выше —25° смазки не должны растрескиваться, обнажая стальные проволоки и переставая защищать их от атмосферных воздействий. В некоторых случаях считают, что канатные смазки должны сохранять пластичность до —30 ÷ —35°.

5. Температура плавления канатных смазок должна быть достаточно высокой, чтобы смазка не вытекала из тросов в теплую погоду или при хранении в теплых складах. Высококачественные смазочные материалы не должны вытекать при температурах ниже 65°.

6. При нанесении жидкой расплавленной смазки на проволоки и нити канатов на заводах смазка должна быстро затвердевать, обеспечивая образование гладкой, однородной пленки. Кричлоу и Флинн утверждают, что канатные смазки перед применением подогревают до 95—150°, однако часто температура их нанесения не превышает 85°.

В другой работе [6], помимо перечисленных выше требований, рассматриваются и другие особенности применения канатных смазок. Так, например, указывается, что высококачественные канатные смазки не должны затвердевать или гранулироваться при попадании на них пыли, грязи или мелких металлических частиц.

Канатные смазки не должны содержать кислот, солей и воды, вместе с тем они должны быть устойчивы к действию кислот и их паров, а также воды, содержащей агрессивные агенты. В условиях эксплуатации не должно происходить химических изменений или механического расслоения канатных смазок. В этой связи следует указать, что некоторые окисленные битумы склонны к растрескиванию в атмосферных условиях. Неокисленные нефтяные битумы более пригодны для получения канатных смазок. Оптимальная консистенция таких смазок зависит от температуры применения. В условиях холодного климата для оборудования, установленного вне помещений, можно применять смазки с пенетрацией 355—385, однако в большинстве случаев используют смазки, имеющие пенетрацию от 265 до 340. Для улучшения пропитки канатов смазочные материалы перед применением подогревают.

Наружные шестеренчатые передачи прокатных станов, механизмов цементных печей и прессового оборудования смазывают теми же сортами битумных смазочных материалов, что и канаты. Основные недостатки смазок, приготовляемых на битумах: они непригодны для применения в широком диапазоне температур, имеют высокое внутреннее и граничное трение и не могут применяться в подшипниках качения и высокоскоростных механизмах.

4. ПЕТРОЛАТУМЫ КАК СМАЗОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В гл. 18 рассмотрены твердые парафиновые (восковые) смазки. По свойствам они близки к петролатумам, но температура плавления петролатумов несколько ниже чем парафинов (восков), применяемых в качестве твердых смазок.

Вследствие плохих вязкостно-температурных свойств петролатумы как смазочные материалы имеют ограниченное применение. Известна пластичная смазка (петролатум с температурой плавления 57°) для насосов, перекачивающих смесь азотной и серной кислот, инертная к действию этих агрессивных агентов.

Слабоокрашенными петролатумами смазывают некоторые механизмы в пищевой промышленности, особенно на маслобойных заводах. В качестве смазочного материала при прокатке алюминия [3] применяют смесь 20—25% петролатума и 75—80% нефтяного вазелина.

5. ТВЕРДЫЙ ПАРАФИН КАК СМАЗОЧНЫЙ МАТЕРИАЛ

Твердый парафин близок по свойствам к петролатуму. Вследствие низкой температуры плавления твердый парафин не находит широкого распространения, но может применяться в некоторых специальных случаях.

Отт [8] описывает смазки для стапелей, состоящие в основном из парафина. В состав таких смазок входит от 50 до 80% обезмасленного твердого парафина, 5—15% канифоли, 10—40% битума, продутого паром или воздухом, и 10—30% петролатума. Соотношение компонентов изменяют в зависимости от температуры применения, чтобы обеспечить достаточную консистенцию смазки. Такие смазки при эксплуатации механизмов нагреваются до 120—150°.

6. СМОЛЫ КАК АНТИФРИКЦИОННЫЕ И ЗАЩИТНЫЕ СМАЗКИ

Весьма ограниченное применение в качестве смазочных материалов находят некоторые смолистые вещества. К ним относятся кабельные покрытия, состоящие из елового дегтя и смолы. При смешении этих материалов образуется не растворимый в воде продукт, хорошо прилипающий к поверхности кабеля.

При очистке некоторых нефтепродуктов пропаном из них извлекаются смолы. Сказанное в первую очередь относится к парафинистым или пенсильванским нефтям. Известны попытки применить эти смолистые вещества в качестве смазочных материалов для шестеренчатых передач и канатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Critchlow J. P. and Flynn R. W. Lubricating Eng., 7, 178—81, 1952.
2. Duchon Karman and MacLaren Frederick H. U. S. Pat. 2607732, aug. 19, 1952.
3. Головин С. М., Чертавских А. К. и Фатькин Ф. М. Вестник металлопром., 1938, № 10, 30—43.
4. Hale Arlen B. U. S. Pat. 2349861, may 30, 1944.
5. Hoiberg Arnold J. U. S. Pat. 2488293, nov. 15, 1949.
6. Lubrication, The Texas Co., 23, No. 7, 80, 1937.
7. Oberlink Dwight R. and Fredericks U. S. Pat. 2607773, aug. 19, 1952.
8. Ott Thomas F. U. S. Pat. 2397805, apr. 2, 1946.

ГЛАВА 20

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КОНСИСТЕНТНЫХ СМАЗОК

1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О СТАНДАРТНЫХ МЕТОДАХ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Методы химического анализа консистентных смазок описаны в стандарте ASTM D128-47[1] [18]. Однако анализ некоторых смазок, разработанных после утверждения этого стандарта, не удается провести по указанным в нем методикам. Это отмечается в описании стандарта, опубликованном в ноябре 1952 г., где указывается: «Эти методы анализа пригодны для консистентных смазок обычных типов, содержащих в основном нефтяные масла и мыла. К компонентам, которые могут быть определены стандартными методами, относятся: мыло, неомыляемые вещества (нефтяное масло и т. п.), вода, свободные щелочи и жирные кислоты, жиры, глицерин и наполнители.

Стандартные методы химического анализа не применимы к консистентным смазкам, приготовленным на синтетических ненефтяных маслах, на немыльных загустителях и на мылах жирных оксикислот. Однако опытный исследователь может применить эти методы или некоторые из них для анализа и таких консистентных смазок».

Анализ большинства смазок даже обычного типа осложняется в связи с частым добавлением к ним при производстве присадок и комплексообразующих агентов, например, солей некоторых металлов.

В этой главе вкратце рассмотрены некоторые методы анализа, отсутствующие в стандарте ASTM D128-47[1], однако эти новые методы не следует применять взамен стандартных при арбитражных анализах.

2. ЦЕЛЬ АНАЛИЗА КОНСИСТЕНТНЫХ СМАЗОК

Химический анализ консистентных смазок необходим для контроля за процессом их производства. К таким методам анализа относится, например, определение неомыляемых соединений в процессе приготовления смазок. Анализ смазок во время их варки должен осуществляться по возможности быстро. Полный химический анализ смазок в процессе производства обычно не проводится.

По-видимому, в наибольшей степени химический анализ консистентных смазок необходим для контроля качества, т. е. для установления соответствия их состава и свойств техническим требованиям. Иногда для этого достаточно провести испытания физико-химических свойств смазок. Однако во многих случаях потребители смазочных материалов требуют проведения анализов, гарантирующих состав консистентных смазок.

[1] В СССР для определения содержания в смазках:
— мыл, минеральных масел и высокомолекулярных жирных кислот используют метод, описанный в ГОСТ 5211-50;
— воды ГОСТ 1044-41 и 1548-42;
— водорастворимых мыл ГОСТ 6405-52;
— свободных щелочей и свободных органических кислот ГОСТ 6707-57.

Это в первую очередь относится к смазкам, поставляемым для правительственных организаций. Значительная часть анализов проводится для определения наличия в смазках каких-либо заменителей или установления соответствия образцов смазок утвержденной рецептуре. Часто химический анализ смазок проводится для установления кондиционности смазок после длительного хранения. В процессе создания новых образцов консистентных смазок используют разнообразные методы химического анализа.

Химическим анализом готовой смазки невозможно определить технологию ее изготовления.

Химический анализ обычно проводят в сочетании с физико-механическими испытаниями смазок, которые рассмотрены в следующей главе.

3. КОМПОНЕНТЫ СМАЗОК, ОПРЕДЕЛЯЕМЫЕ МЕТОДАМИ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Ниже перечислены основные компоненты консистентных смазок, определение которых (количественное или качественное) проводится путем химического анализа:

1) смазочные жидкости;
2) загустители;
3) свободные щелочи, жиры или жирные кислоты;
4) модификаторы структуры и присадки;
5) наполнители.

В последующих разделах рассмотрены рекомендуемые методы определения этих компонентов. Для некоторых компонентов консистентных смазок методы определения еще не разработаны.

Определение содержания смазочных жидкостей

Минеральные масла были и будут в течение длительного времени основной смазочной жидкостью, используемой при производстве консистентных смазок. Поэтому прежде всего следует рассмотреть методы выделения из смазок минеральных масел.

Растворимость в органических растворителях многих загустителей консистентных смазок ограничена. Это позволяет экстрагировать масла из смазок. Готард [9] описывает метод выделения масла, применимый только к натриевым смазкам, не содержащим свободных жиров. Навеску смазки суспендируют в шестикратном количестве петролейного эфира, выкипающего до 30°. Экстрагирование масла проводят при комнатной температуре в колбе Эрленмейера. Декантируемый раствор масла пропускают через беззольный фильтр; в случае необходимости применяют вакуумфильтрацию. Смазку обрабатывают растворителем многократно до полного извлечения масла. После отгона растворителя на паровой бане в токе воздуха и обезвоживания образца в термостате при 105° взвешиванием определяют количество масла, экстрагированного из смазки.

Масло из смазок можно выделять при помощи центрифуги. В этом случае навеску смазки помещают в пробирки центрифуги. При емкости пробирок 400 *мл* навеска смазки должна быть 100 *г*. Образец анализируемой смазки в отдельной колбе разбавляют достаточным количеством растворителя (лигроин) до образования текучей суспензии. Эту суспензию наливают в пробирки центрифуги. Остатки смазки в колбе смывают чистым растворителем и добавляют его в пробирки. Время и скорость центрифугирования зависят от свойств анализируемой смазки и степени ее разбавления. При скорости центрифугирования 800 *об/мин* примерно через 30 мин. мыло оседает на дно пробирки, а в верхней ее части располагается прозрачный слой раствора масла в петролейном эфире. Масля-

ный раствор сливают в колбу. Мыльный осадок в пробирках вновь разбавляют петролейным эфиром. После повторного центрифугирования полученный масляный экстракт сливают в ту же колбу. Аналогичная операция повторяется в третий раз. Затем отгоняют петролейный эфир, через масло продувают инертный газ и колбу с маслом доводят до постоянного веса в термостате при 100°. По этому методу определяют минеральное масло, неомыленные жиры и неомыляемые вещества, содержащиеся в консистентной смазке. При содержании неомыленных жиров до 0,5—1% их присутствие мало влияет на физические свойства минерального масла.

По сообщению Кенена и Урнера [7а], описанная методика с успехом применялась для выделения масла из смазок с большим количеством загустителя. В некоторых случаях смазочные жидкости из консистентных смазок можно выделять только этим методом. Тип растворителя и степень разбавления смазки могут изменяться.

Рассмотренные методы применимы также для анализа консистентных смазок, приготовленных на синтетических маслах. Анализируя смазки, приготовленные на сложных эфирах, нельзя использовать соединения, способствующие гидролизу сложных эфиров. К таким соединениям относятся, например, свободные щелочи.

Выделить масло из некоторых типов консистентных смазок можно и без применения растворителей. Например, если в качестве стабилизатора структуры была использована вода, то после обезвоживания свободное масло начинает выделяться из смазки самопроизвольно. Такой способ применим не только к кальциевым смазкам, но и к некоторым смазочным материалам с температурой каплепадения от 150 до 205°.

Другая методика выделения масла основана на термической обработке смазок. Так, если алюминиевую консистентную смазку нагреть до 120—150° и затем быстро охладить, то из нее выделится масло. Термический метод выделения масла применим далеко не ко всем смазкам.

Кенен и Урнер [7а] указывают, что вследствие избирательной адсорбции масла мылом выделенное масло может отличаться по свойствам от масла, использованного для приготовления консистентной смазки. Результаты, представленные в табл. 131, показывают, что мыльный загуститель, по-видимому, в данном случае не адсорбирует избирательно отдельные компоненты минеральных масел.

Бонер и Вильямс [5] описывают методы быстрого выделения смазочных масел из различных консистентных смазок. Эти методики будут проиллюстрированы применительно к анализу кальциевых смазок. В консистентную смазку добавляют 1—2% гашеной извести и нагревают ее при перемешивании до 150°. При этой температуре испарение воды и вспенивание смазки прекращаются. После охлаждения (примерно до 80°) образуется пластичная масса, при перемешивании которой шпателем выделяется масло. Если смазка охлаждена до комнатной температуры, масло отделяется от зернистой мыльной массы без перемешивания. В первом случае, т. е. при перемешивании смазки, может быть выделено почти вдвое большее количество масла, чем при охлаждении смазки до комнатной температуры. И в том, и в другом случаях выделенное масло рекомендуется фильтровать или центрифугировать.

Вариант описанного метода, применяемый для консистентных смазок, загущенных мылами других оснований, основан на образовании небольшого количества менее растворимого мыла, что вызывает выпадение из смазки мыльного загустителя. По этому методу 14 *г* каприловой кислоты смешивают с 227 *г* испытуемой консистентной смазки. Смесь подогревают при перемешивании до образования жидкой массы (обычно до 120°) и добавляют к ней около 28 *г* $Ca(OH)_2$ или 42 *г* $Ba(OH)_2$. После испарения воды и охлаждения масло само начинает отделяться от смазки. Такая методика применима для выделения масла из бариевых смазок.

Таблица 131

Вязкость масел, выделенных из консистентных смазок

Смазка	Вязкость масла, *сст*, выделенного		Температура определения вязкости, °С
	методом ASTM	экспресс-методом	
На кальциевых мылах	102,3	101,9	37,8
То же	34,2	34,5	98,9
»	126,4	127,4	37,8
»	64,5	64,7	37,8 *
»	18,5	17,7	37,8
»	29,8	29,1	37,8
»	18,3	19,0	98,9
На натриевых мылах	29,9	29,8	54,4
То же	73,5	75,1	37,8
»	79,9	80,1	37,8
»	14,9	16,4	98,9
»	18,8	19,5	98,9
На алюминиевых мылах	59,1	56,5	37,8
То же	64,3	64,5	37,8
»	19,2	20,4	98,9
»	27,1	27,8	98,9
»	39,3	40,5	98,9

* Смазка содержит графит.

В случае алюминиевых и литиевых смазок введение некоторого количества смеси глицерина с низкомолекулярными кислотами и гидратом окиси бария способствует отделению мыла. Так, для анализа алюминиевых смазок применяют следующую методику. К 300 *г* смазки добавляют от 5 до 10 *мл* глицерина и 30 *мл* каприловой кислоты. После подогрева смазки до температуры плавления (примерно 120°) в нее вводят 56 *г* гидрата окиси бария. Перед охлаждением смазки для ускорения отделения масла из нее испаряют воду.

Добавка низкомолекулярных кислот, а затем гидрата окиси бария позволяет выделить масло из большинства натриевых смазок. Наряду с этим масло может быть выделено из натриевых смазок при кипячении их в воде. После кипячения водный раствор мыла сливают, а остаток смазки вновь кипятят со свежей порцией воды. Этот процесс повторяют до тех пор, пока промывочная вода после охлаждения не будет оставаться совершенно прозрачной. Обычно при выделении маловязких масел достаточно четырехкратного кипячения, а для выделения вязких масел кипячение повторяют до 8 раз. Отделение масла от остатков воды и других продуктов после окончания кипячения удобнее всего проводить в делительной воронке. Выделенное масло очищают центрифугированием. Если масло получилось мутное, его выдерживают при температуре выше 100° до окончания обезвоживания. Во время последнего кипячения полезно добавить 5 *мл* уксусной кислоты, что вызывает разложение остатков мыла. Введение после промывки небольшого количества спирта способствует получению прозрачного масла.

Как видно из табл. 131, описанные здесь методы выделения масел дают результаты, аналогичные получаемым при использовании стандартного метода ASTM.

Кенен и Урнер [7] разработали два метода, которые дают возможность выделить из консистентной смазки без разложения такие смазочные жидкости, как, например, алифатические сложные диэфиры.

Первый метод, применимый к консистентным смазкам, загущенным мылами щелочных металлов (Li и Na), предусматривает диспергирование

35—45 *г* смазки в 200 *мл* гексана. Мыло из раствора выделяется при добавлении к нему приблизительно 150 *мл* горячей смеси изопропилового спирта и воды, взятых в отношении 1 : 1. Все операции по выделению масла осуществляются в делительной воронке емкостью 1000 *мл*. При разделении смазки присутствующие в ней наполнители располагаются на границе раздела между гексановым и спиртоводным слоями. Смазочная жидкость выделяется из гексановой фракции при отгонке гексана.

Второй метод, применяемый для начального разложения консистентных смазок, загущенных мылами щелочно-земельных металлов и алюминия, заключается в обработке образца смазки, диспергированного в гексане холодной 50%-ной уксусной или муравьиной кислотой (50 *мл*). Разложение мыл кислотой проводят при перемешивании. После этого к раствору смазки добавляют 50 *мл* воды, смесь вновь перемешивают и оставляют в покое. Для полного выделения масла может потребоваться несколько кислотно-водных промывок. Гексановый слой содержит смазочные жидкости и жирные кислоты, образующиеся при разложении мыла.

Минеральное или синтетическое масло извлекают из гексана по методу, описанному в стандарте ASTM D128-47 [18].

Кенен и сотрудники [7] разделяли смеси алифатических сложных диэфиров и минеральных масел, на которых были приготовлены анализируемые ими консистентные смазки. Разделение компонентов проводилось хроматографически на силикагеле по способу, описываемому ниже. «4,425 *г* смеси масла и диэфиров разбавляют 12 *мл* изопентана и заливают в силикагелевую колонку высотой 152 *см* и диаметром 2,5 *см*, предварительно смоченную минимальным количеством изопентана. Минеральное масло количественно вытесняется в результате промывки колонки 500 *мл* изопентана и 300 *мл* бензола. Сложные диэфиры вытесняются при промывке колонки 500 *мл* 95%-ного этилового спирта и 300 *мл* воды».

Таблица 132

Хроматографическое разделение смеси минерального масла и алифатического сложного диэфира

Компоненты	Содержание, %		Коэффициент рефракции	
	исходное	определенное экспериментально	исходный	определенный экспериментально
Минеральное масло . .	19,6	19,6	1,47913	1,47643
Алифатический сложный диэфир	80,4	80,3	1,45073	1,45100

Результаты разделения смеси этих масел, представленные в табл. 132, показывают возможность эффективного использования этой методики.

Эти же исследователи [7], описывая методы выделения синтетических смазочных жидкостей из консистентных смазок, указывают: «Нами исследовались различные консистентные смазки, содержащие полиалкиленгликоли или их производные. Такие синтетические смазочные материалы могут быть растворимы либо в воде, либо в углеводородах. Все они характеризуются высокими индексами вязкости. Смеси водорастворимых полиалкиленгликолей с минеральными маслами, используемые для приготовления консистентных смазок, могут быть легко выделены при обработке смазки гексаном, а затем смесью изопропилового спирта и воды (см. выше). Минеральное масло при этом растворяется в гексане, а водорастворимые полиалкиленгликоли переходят в спирто-водный раствор. Для выделения полиалкиленгликолей спирто-водный слой обрабатывают при 60—65° углекислым аммонием. При этом происходит разделение раствора на два слоя — водный и спиртовый, содержащий

полиалкиленгликоли. Отогнав изопропиловый спирт, выделяют чистые полиалкиленгликоли.

Консистентные смазки, приготовленные на основе гликолей, растворимых в углеводородах, с успехом можно анализировать по этому же методу, который, однако, неприменим в случае смазок, содержащих смесь минерального масла и гликолей, растворимых в масле. Подобные смеси могут быть разделены хроматографически на силикагеле аналогично смесям минеральных масел и алифатических сложных диэфиров. Разделение может осложняться в связи с большими размерами молекул полиалкиленгликолей. Такие молекулы легко адсорбируются в порах силикагеля. В этом случае может возникнуть необходимость использования адсорбентов с большими размерами пор, например, окиси алюминия. Силиконовые жидкости, применяющиеся для производства консистентных смазок, могут быть, по-видимому, выделены теми же способами, что и минеральные масла».

Методы идентификации смазочных жидкостей, выделенных из консистентных смазок, основаны на определении их физико-химических свойств. При исследовании сложные диэфиры могут быть подвергнуты гидролизу для определения природы соединений, входящих в их состав.

Мак Конвилл [11] разработал методы, позволяющие отличать консистентные смазки, полученные на основе сложных диэфиров, от смазок, приготовленных на минеральных маслах. Эти методы особенно ценны, если имеется лишь небольшое количество смазки для анализа. Их описание приводится ниже. На конце маленькой стеклянной палочки берут навеску в $0{,}2 \pm 0{,}001$ *г* консистентной смазки. Палочку со смазкой для испытания переносят в маленькую пробирку таким образом, чтобы не размазать смазку по стенкам пробирки. Затем приливают 10 *мл* 95%-ного спирта и медленно нагревают его до температуры кипения, но не кипятят. Через 3 часа после этого спиртовый раствор смазки титруют дистиллированной водой до помутнения. Для титрования рекомендуется применять микробюретки с ценой деления 0,05 *мл*.

В зависимости от типа испытуемой смазки помутнение спиртового раствора будет происходить после введения различного количества дистиллированной воды. При анализе консистентных смазок, приготовленных на сложных диэфирах себациновой кислоты, раствор мутнеет после добавления относительно большого количества воды. При анализе смазок на смесях минеральных масел и сложных диэфиров, а также на чистых минеральных маслах растворы мутнеют при введении значительно меньших количеств воды.

Исходя из результатов этих испытаний, для идентификации различных типов консистентных смазок могут быть рекомендованы следующие исходные данные.

Дисперсионная среда консистентной смазки	Растворимость воды в 10 *мл* спиртового раствора смазки до помутнения, *мл*
Сложный диэфир	2,1—2,25
Сложный диэфир + минеральное масло	0,8—1
Минеральное масло	0,50—0,52

Для анализа весьма малых количеств смазки («масляных пятен»), например, при испытании небольших подшипников в лаборатории Schenectady Works Laboratory of G. E. применяется методика, предусматривающая в качестве критерия оценки запах масла. Эту методику, очевидно, нельзя считать достаточно научно обоснованной. В этом случае кусочек гидроокиси натрия помещают при помощи металлических щипцов на пластинку, нагретую до температуры плавления едкого натра. После этого подносят к расплавленной гидроокиси натрия бумагу, обмазанную испытуемой смазкой. При испытании консистентных смазок,

приготовленных на обычных нефтяных маслах, отчетливо слышен запах горелого масла. Если же консистентная смазка содержит синтетические сложные диэфиры, то при таком испытании образуется натриевая соль двухосновной кислоты и спирт, запах которого позволяет определить наличие в испытуемой смазке синтетических масел данного типа. Силиконовые консистентные смазки при попадании в расплавленную гидроокись натрия оседают в виде твердой белой массы, по которой можно достаточно четко идентифицировать их.

Определение содержания загустителей

Приближенно содержание загустителя в консистентных смазках может быть определено при выделении из них масла, если этот анализ не сопряжен с разложением загустителя. Так, при выделении масла по методу, рассмотренному на стр. 582, в пробирках центрифуги остается мыльная лепешка. Вес ее после обезвоживания соответствует содержанию в смазке мыла и свободного глицерина (в случае его наличия). При отсутствии в смазке наполнителей и удалении глицерина промывкой мыльной лепешки водой содержание мыла может быть определено достаточно точно.

По методу, рекомендуемому Кененом и сотрудниками [7], щелочные мыла *отделяют от смазочной жидкости путем растворения смазки* в смеси изопропилового спирта и воды (1 : 1). После отгонки растворителя в случае отсутствия в смазке свободного глицерина или водорастворимых производных полиалкиленгликолей концентрацию мыла определяют по весу сухого остатка.

Химический состав выделенного мыла определяют обычными аналитическими методами.

Чаще содержание мыла в консистентных смазках вычисляют по содержанию связанных жирных кислот, определенному стандартным методом ASTM, при этом предполагается, что тип мыла, входящего в состав смазки, известен.

Присутствие оксистеариновой кислоты, образующейся в результате разложения отдельных консистентных смазок, может вызвать известные затруднения, связанные с тем, что эта кислота не растворима в холодных нефтяных растворителях и может, кристаллизуясь из раствора, вызывать застудневание растворителя при обработке им анализируемой смазки. В большинстве лабораторий в связи с этим используют растворители, нагретые до температуры выше 65°.

Бенитец и сотрудники [2] использовали низкую растворимость 12-оксистеариновой кислоты в холодном петролейном эфире для отделения ее от стеариновой, пальмитиновой и миристиновой жирных кислот. Последние хорошо растворяются в петролейном эфире при 25°, в то время как 12-оксистеариновая кислота практически не растворима в нем при этой температуре. После разложения консистентной смазки соляной кислотой и промывки экстракта смазки в петролейном эфире дистиллированной водой до удаления следов минеральной кислоты оксистеариновая кислота выпадает в осадок. Осадок оксикислоты промывают эфиром, высушивают и взвешивают. Для идентификации выделенных из смазок оксикислот определяют их температуры плавления и ацетильные числа.

Правильный подбор растворителей позволяет проводить титрование мыл тяжелых металлов в неводных средах. Палит и сотрудники [14] растворяли мыльные смазки в смеси пропиленгликоля и хлороформа. В качестве индикатора при титровании они применяли тимоловый синий.

Определив содержание связанных жирных кислот и зная тип мыльного загустителя, нетрудно вычислить содержание в смазке мыла. В случае анализа обычных кальциевых и натриевых смазок при расчетах используют средний молекулярный вес жирных кислот, входящих в состав наиболее распространенных животных жиров, равный 282.

В тех случаях, когда определение состава консистентной смазки проводится по стандартному методу ASTM D128-47 (анализируется 10 *г* смазки), выделенные жирные кислоты титруют стандартным раствором щелочи. Из общего количества щелочи, требующейся для нейтрализации образца смазки, вычитают количество щелочи, израсходованной на нейтрализацию свободных жирных кислот, содержащихся в смазке. При расчетах удобно пользоваться следующими положениями. 1 *мл* 0,1 н раствора щелочи, израсходованного при титровании, соответствует содержанию в смазке 0,282% олеиновой кислоты. 1 *мл* 0,5 н раствора щелочи эквивалентен 1,41% олеиновой кислоты, или 1,5% олеата кальция, или 1,44% олеата лития, или 1,52% олеата натрия.

Если известен вес выделенных жирных кислот, то для приближенного вычисления содержания мыла в смазке можно использовать следующие соотношения, рассчитанные для нормальных мыл жирных кислот с молекулярным весом 282 (обычные товарные мыла):

вес алюминиевого мыла = весу жирных кислот × 1,077;
вес бариевого мыла = весу жирных кислот × 1,238;
вес кальциевого мыла = весу жирных кислот × 1,067;
вес литиевого мыла = весу жирных кислот × 1,021;
вес натриевого мыла = весу жирных кислот × 1,077.

Содержание мыла в консистентных смазках можно определить приблизительно, исходя из результатов определения содержания золы. При этом, конечно, предполагается, что в консистентной смазке нет наполнителей и что в ней присутствует лишь незначительное количество неорганических примесей. Ниже приводятся примерные соотношения между концентрацией мыла (обычные товарные мыла) и зольностью различных консистентных смазок:

вес алюминиевого мыла = весу золы × 11,6;
вес кальциевого мыла = весу золы × 10,78;
вес литиевого мыла = весу золы × 19,3;
вес натриевого мыла = весу золы × 9,84.

При сжигании смазок, загущенных мылами некоторых металлов, образуется зола неидентичного состава. В этих случаях содержание мыла следует определять другими способами. Раствор такой смазки в органических растворителях (например, ксилоле) кипятят с обратным холодильником в присутствии разбавленной серной кислоты. При этом образуются сульфаты соответствующих металлов. Раствор смазки выпаривают в тигле Гуча, осадок промывают водой и доводят до постоянного веса. Зная вес образовавшегося сульфата и примерный молекулярный вес жирных кислот, входящих в состав смазки, нетрудно вычислить содержание в смазке мыла.

Содержание загустителей неорганического происхождения удобнее всего вычислять, исходя из содержания золы. Для смазок, загущенных негидрофобизированным силикагелем, вес золы примерно равняется весу загустителя.

При озолении одного образца «Бентона 34» было получено 61,7% золы. Исходя из этого, содержание загустителя в бентонитовых консистентных смазках примерно соответствует весу золы, умноженному на 1,62.

Определение содержания солей низкомолекулярных кислот

Определение содержания в смазках солей низкомолекулярных кислот имеет важное значение в связи с широким распространением смазок, загущенных комплексными мылами. Следует указать, что опубликованных работ, посвященных анализу таких консистентных смазок, в настоящее время нет.

Для разложения мыльно-солевых комплексов и выделения низкомолекулярных кислот можно использовать некоторые нелетучие кислоты,

в частности, фосфорную кислоту. Перегонка выделенных продуктов в присутствии определенного количества стандартного раствора щелочи позволит определить содержание в смазке легколетучих низкомолекулярных кислот. Молекулярный вес этих кислот, например, уксусной, определяют титрованием.

Прежде чем проводить количественный анализ консистентных смазок на содержание в них комплексных мыл, целесообразно проделать некоторые качественные испытания. Например, после разложения смазки какой-либо кислотой (исключая соляную) ее промывают водой и определяют присутствие в водной вытяжке ионов хлора.

Отсутствие стандартных методов анализа консистентных смазок на комплексных мылах требует от исследователя изобретательности. В заключение можно указать, что если имеется значительное различие между содержанием соединений металла в смазке, определенным по содержанию золы и по содержанию жирных кислот, входящих в состав нормальных мыл, то это указывает на присутствие в смазке комплексных мыл.

Определение содержания свободных щелочей

Стандартным методом ASTM D128-47 невозможно определить совместное присутствие в большинстве консистентных смазок свободных жирных кислот и щелочей. По данным Кауфмана [10], применение для титрования холодного петролейного эфира и 95%-ного этилового спирта не позволяет определить содержание углекислого натрия, так как последний не растворим при таких условиях в спирте. Кауфман [10] рекомендует перед титрованием растворять консистентную смазку в смеси бензола и безводного изопропилового спирта (1 : 1). Титрованием полученного раствора определяют содержание в смазке свободных жирных кислот. После этого к раствору добавляют известное количество кислоты, кипятят его с обратным холодильником, а затем вновь титруют щелочью. Кауфман указывает: «Этот метод с успехом используется для анализа всех консистентных смазок, загущенных мылами щелочных и щелочноземельных металлов (в том числе литиевых смазок). Исключение составляют бариевые смазки, содержащие основные мыла. Дело в том, что основные мыла, по-видимому, могут частично или полностью разлагаться при кипячении раствора смазки в присутствии кислоты. Освобождающаяся при этом кислота влияет на результаты повторного титрования». В табл. 133 приведены результаты анализов смазок, содержащих одновременно свободные щелочи и свободные кислоты.

Таблица 133

Определение содержания в консистентных смазках жирных кислот в присутствии свободных щелочей [10]

Смазка	Содержание, %			
	$Ca(OH)_2$, введено в смазку	олеиновой кислоты, введено в смазку	олеиновой кислоты [1], суммарно	олеиновой кислоты [2], определено экспериментально
На кальциевых мылах	Отсутствие		—	1,0
	4,0	5,7	6,7	6,8
	4,0	5,8	6,8	6,8
	4,0	5,7	6,7	6,7
На натриевых мылах	Отсутствие		—	0,1
	10,0	5,8	5,9	6,0
	10,0	5,7	5,8	5,6

[1] Суммарное содержание олеиновой кислоты, добавленной к смазке и находившейся в ней.

[2] После кипячения раствора смазки с обратным холодильником в течение 10 мин.

Разница в определениях содержания свободных щелочей при анализе смазок в различных лабораториях может быть связана с недостаточно тщательным растворением смазки. Для улучшения растворения смазки часто используют горячие растворители или их смеси. В одной лаборатории для этой цели используют смесь керосина и изопропилового спирта.

Определение содержания свободных жирных кислот

Проблема определения в смазках свободных жирных кислот затрагивалась нами ранее. Здесь уделено особое внимание вопросам растворения консистентных смазок. Данные, приведенные в табл. 134 [10], подчеркивают необходимость тщательного растворения образцов смазок перед их титрованием с целью определения содержания свободных кислот.

В одной из лабораторий принят метод, предусматривающий интенсивное перемешивание образца смазки специальной мешалкой в растворителе.

В стандарте ASTM D128-47 указывается, что в присутствии мыл слабых оснований, например, железных, цинковых или алюминиевых, определение содержания свободных жирных кислот невозможно. Однако если для экстрагирования свободных жирных кислот использовать ацетон или технический спирт марки 3-А [6], то при обработке алюминиевых смазок этими растворителями в экстракт переходят в основном свободные жирные кислоты. Известно, что подобный метод анализа консистентных смазок был рекомендован Кауфману Мак-Леннаном [10].

Динер и сотрудники [8] не рекомендуют перед титрованием кипятить с обратным холодильником спирто-бензольный раствор алюминиевого мыла в присутствии известного количества стандартного раствора фосфорной кислоты. Хотя алюминий при этом связывается в виде нерастворимых солей фосфорной кислоты — фосфата алюминия, однако в некоторых случаях при этом образуются вторичные или третичные соли. Разность между результатами титрования и количеством введенной фосфорной кислоты соответствует содержанию свободных жирных кислот. Если металлы, входящие в состав мыльных загустителей, образуют нерастворимые соли щавелевой кислоты, можно использовать последнюю взамен фосфорной кислоты.

Таблица 134

Определение содержания свободных кислот в товарных кальциевых смазках (при растворении смазки на холоду и при нагреве) [10]

Продолжительность операции, мин	Содержание олеиновой кислоты, %, при параллельных определениях		
	1	2	3
Перемешивание смазки в растворителе на холоду			
30	0,6	0,7	0,8
60	0,9	0,9	0,9
90	1,0	1,0	1,1
120	1,0	1,0	1,1
Кипячение раствора смазки с обратным холодильником			
10	1,0	1,1	1,1
30	1,1	1,2	—

Барнетт [1] разработал метод определения содержания свободных жирных кислот в смазках, загущенных свинцовыми мылами. Метод основан на смешении ацетонового раствора иодистого натрия с ацетон-

бензольным раствором свинцового мыла. При этом образуется иодистый свинец и натриевое мыло. После испарения растворителей сухой остаток экстрагируют горячим бензолом и разбавляют спиртом. Для определения содержания свободных жирных кислот в исходном образце титруют полученный раствор. Этот метод, как указывает автор, применим для анализа товарных олеатов и нафтенатов свинца.

Определение содержания свободных жиров

Стандартом ASTM D128-47 предусматривается определение свободных жиров в консистентных смазках, однако стандартный метод занимает много времени и мало пригоден для анализа смазок в процессе их изготовления. Поскольку определение свободных щелочей значительно проще, при варке смазок обычно определяют не содержание свободных жиров, а наличие несвязанной щелочи.

Блумсбург и сотрудники [4] указывают, что при варке кальциевых смазок омыление жиров считают законченным, когда содержание в смазке CaO становится ниже 0,2% при отсутствии в ней свободных кислот. На другом заводе омыление заканчивают при снижении содержания гидроокиси натрия в мыльной основе до 0,3%.

При анализе смазок необходимо обеспечить полное их растворение.

Определяя содержание свободных жиров по методу ASTM D128-47, следует иметь в виду (как это отмечается в стандарте ASTM D94-52T), что некоторые компоненты, обычно не относящиеся к омыляемым соединениям, могут связывать щелочи. К ним относятся некоторые противозадирные присадки (хлор-, фосфор-, серу- и отчасти азотсодержащие соединения). В таких случаях наиболее надежные результаты дает весовой метод определения содержания жирных кислот, образующихся при омылении жиров.

Стандартный метод ASTM D939-52 определения числа омыления нефтепродуктов потенциометрическим титрованием применим к некоторым консистентным смазкам и позволяет различать сильные и слабые кислоты.

Применение при объемном титровании (после омыления жиров) различных индикаторов также позволяет дифференцированно оценивать кислоты, входящие в их состав. Одним из индикаторов с двумя отчетливо выраженными цветовыми переходами (сине-зеленый в желтый и желтый в красный) является параксиленоловый синий.

Определение содержания модификаторов структуры

Глицерин и вода относятся к модификаторам структуры мыльных смазок, но методы определения содержания этих соединений в смазках рассмотрены в следующих разделах.

Другие модификаторы структуры консистентных смазок настолько многочисленны и разнообразны, что нельзя предложить общего метода определения их содержания; это еще осложняется и тем, что их концентрация в смазках обычно невысока. Кроме того, некоторые соединения, присутствующие в смазках, близки к ним по составу.

Например, в качестве модификаторов структуры смазок используют моноглицериды. При анализе консистентных смазок они могут определяться как свободные жиры.

Определение содержания глицерина

Стандартным методом ASTM D128-47 предусматривается во время анализа консистентных смазок качественное определение глицерина. После установления присутствия глицерина в смазках содержание его можно приближенно оценить, исходя из следующих соображений. Если

при производстве смазок использовались только глицериды жирных кислот (естественные жиры), то содержание глицерина составляет 9% общего количества жирных кислот в смазке. Если в смазке отсутствуют водорастворимые органические соединения, не осаждаемые неорганическими солями (помимо глицерина), для количественного определения глицерина может быть использован метод, основанный на его окислении бихроматом калия до CO_2.

Определение содержания воды

Содержание воды, присутствующей в количествах свыше 0,2%, можно определить по методу ASTM D128-47. При меньшей концентрации воды или при необходимости более точного ее определения применяют другие методы.

Один из таких методов был предложен Танобом и сотрудниками [16]. 1 *г* консистентной смазки растворяют в минеральном масле. Нагретый масляный раствор продувают сухим воздухом, пропускаемым затем над пятиокисью фосфора. Содержание воды в смазке оценивают по увеличению веса пятиокиси фосфора. Ошибка определения по этому методу составляет примерно 0,02%.

Робертс и сотрудники [15] для извлечения воды из смазок использовали азеотропную перегонку. Вода в отгоне определялась с точностью до 0,3 *мг*. Милхейм и сотрудники [13] усовершенствовали эту методику, сократив время определения.

Наиболее точный и удобный метод определения воды в консистентных смазках при низких ее концентрациях основан на применении реактива Карла Фишера.

Виберлей [17] разработал улучшенную методику определения содержания воды, предусматривающую микротитрование с помощью реактива Карла Фишера. Эта методика разработана для неквалифицированных лаборантов и позволяет чрезвычайно просто определять содержание воды в консистентных смазках.

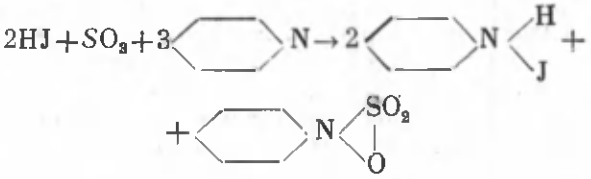
Реактив Карла Фишера чрезвычайно гигроскопичен. Он экстрагирует воду из хлористого кальция, силикагеля и окиси алюминия. Поскольку трубки, заполненные этими материалами, задерживают попадание влаги из воздуха в реактив только временно, была сконструирована микробюретка вместимостью 1 *мл*, позволяющая защитить реактив от действия атмосферной влаги и предотвратить его быстрое разложение [17].

Реактив Фишера состоит из иода, двуокиси серы, пиридина и метанола. При его взаимодействии с водой происходят следующие реакции.

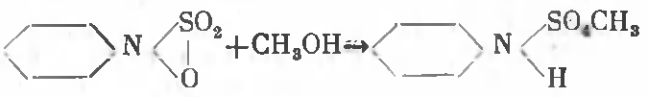
1. В присутствии воды иод окисляет двуокись серы по реакции

$$J_2 + SO_2 + H_2O \rightleftarrows 2HJ + SO_3$$

2. В присутствии пиридина реакция протекает до конца с образованием иодистой соли пиридина:



3. Метанол действует в качестве растворителя, кроме того, он вступает в реакцию с пиридином, предотвращая его соединение с несвязанной водой:



4. При титровании раствора, содержащего воду, реактивом Фишера последний обесцвечивается. После того как вся вода будет связана, титруемый раствор приобретает цвет амбры, объясняющийся присутствием непрореагировавшего свободного иода.

Для растворения консистентных смазок используют смесь ксилола, обезвоженного силикагелем, и безводного метанола (по 50%). Свободная щелочь взаимодействует с реактивом Фишера, однако при анализе обычных консистентных смазок она присутствует в количествах, практически не влияющих на результаты анализа.

Результаты параллельных определений содержания воды по описанному методу не должны различаться более чем на 0,05% при общем содержании влаги в смазке менее 1%.

Приближенный метод определения содержания воды в консистентных смазках состоит в следующем. Небольшое количество смазки намазывают шпателем на нагретую пластинку. При наличии в смазке измеримых количеств воды горячая смазка на пластинке начинает пениться, ее объем увеличивается.

Определение содержания присадок

В консистентные смазки для улучшения их эксплуатационных свойств вводят различные присадки (противозадирные, антиокислительные, антикоррозионные и др.).

Стандартные методы ASTM предусматривают определение содержания основных элементов, входящих в состав противозадирных присадок. Метод D-808-52T служит для определения хлора, метод D-1091-50T — для определения фосфора и метод D-129-52 — для определения серы. В то же время эти методы не дают возможности судить о том, какие химические соединения указанных элементов присутствуют в смазке.

Большинство антиокислительных присадок, добавляемых к смазкам, относится к классу аминов или фенолов. В некоторых случаях известный метод определения содержания дифениламина в бензинах может быть использован при анализе смазочных материалов. Мепстон [12] указывает, что этот метод заключается во встряхивании пробирки со смесью 10 *мл* испытуемого образца и 1 *мл* концентрированной соляной кислоты. В пробирку вводят небольшой кристаллик нитрита натрия. Присутствие в образце дифениламина обнаруживается по появлению синей окраски в кислотном слое.

При анализе консистентных смазок по стандартному методу ASTM D-128-47 из смазки выделяют масло, которое содержит все присадки аминного типа, присутствующие в смазке. Содержание азота в таких соединениях может быть определено их разложением в присутствии серной кислоты и соответствующих катализаторов [13а]. Образующийся сульфат аммония разлагают щелочью. При этом выделяется аммиак, который перегоняют в присутствии известного заведомо избыточного количества 0,01н раствора кислоты. Количество аммиака определяют обратным титрованием дистиллята.

Типы присадок, применяемых в консистентных смазках, настолько многообразны, что в этой книге практически невозможно детально рассмотреть методы их определения. Не возникает сомнений относительно важности определения присутствия в смазках этих соединений. Для этого необходимо привлекать опытных химиков-аналитиков.

Определение содержания наполнителей

Метод ASTM D-128-47 предусматривает определение содержания в смазках некоторых наполнителей, однако он неприменим для определения реакционноспособных наполнителей. Кроме того, в большинстве

случаев можно упростить методику анализа путем применения одноступенчатого метода извлечения наполнителей из смазки.

Биффен [3] разработал модификацию метода ASTM D-128-47. Он указывает, что стеараты кальция, алюминия, магния и т. п. растворимы в некоторых органических растворителях. Особенно эффективным растворителем является трихлорбензол. При фильтровании раствора смазки в горячем трихлорбензоле графит и другие наполнители могут быть осаждены на фильтре.

В одной из лабораторий при анализе образцов консистентных смазок, содержащих наполнители, навеску смазки кипятят с ксилолом, фильтруют через тигель Гуча и промывают тигель несколькими порциями горячего растворителя до полного удаления из него масла и мыла. После высушивания по весу определяют содержание в тигле осадка твердых веществ.

При фильтрации растворенной в гексане консистентной смазки, загущенной мылами щелочных металлов (лития или натрия), через асбестовый фильтр содержащиеся в смазке наполнители полностью оседают на фильтре. Для удаления с фильтра следов мыла его промывают несколькими порциями чистого гексана, а затем смесью воды и изопропилового спирта, взятых в соотношении 50 : 50. Фильтр с осадком высушивают и взвешивают. Содержание в смазке наполнителей соответствует весу осадка на фильтре.

4. ИДЕНТИФИКАЦИЯ МЕТАЛЛОВ, ВХОДЯЩИХ В СОСТАВ КОНСИСТЕНТНЫХ СМАЗОК

По стандарту ASTM D-128-47 предусматривается идентификация металлических соединений, входящих в состав золы консистентных смазок. Существуют также другие методы, позволяющие обнаружить присутствие в смазках соединений тех или иных металлов. Кенен и его сотрудники [7] считают, что анализ консистентных смазок может быть существенно упрощен при использовании методов пламенной фотометрии и эмиссионной спектроскопии для качественного определения различных элементов, что значительно облегчает расшифровку состава смазок.

Мак Конвилл [11] рекомендует использовать методы, предусматривающие озоление смазки, при идентификации металлов, входящих в состав мыльных загустителей. Смазку наносят на платиновую проволоку, которую вводят в окислительную зону пламени бунзеновской горелки. Присутствие в смазке различных металлов определяют по изменению цвета пламени. При исследовании мыл некоторых металлов проволоку со смазкой перед внесением в пламя погружают в соляную кислоту. Обработка соляной кислотой необходима при анализе мыл щелочноземельных металлов, например, кальция, бария и стронция. Наиболее легко идентифицировать при таком испытании литиевые мыла. Литий ярко окрашивает пламя в карминно-красный цвет. Если ярко-желтая окраска пламени соединениями натрия затрудняет наблюдение за появлением карминного цвета, Мак Конвилл [11] рекомендует применять дидимиевый (неодимиево-празеодимиевый) светофильтр № 5120, выпускаемый заводом Corning Glass Works. В случае присутствия в смазке лития или лития совместно с натрием окраска пламени при наблюдении через такой светофильтр будет ярко-красной. Если же испытуемая смазка содержит, кроме того, кальций, пламя приобретает пурпурный оттенок.

Кальций, так же как и стронций, сообщает пламени красный цвет, однако кальций способствует появлению оранжево-красных тонов, не характерных для лития и стронция. Бариевые мыла окрашивают пламя в зеленый цвет.

ЛИТЕРАТУРА

1. Barnett Robert S. Anal. Ed. Ind. Eng. Chem., 18, 333, 1946.
2. Benitez M. P. and Levey H. A. Inst. Spokesman, 15, No. 3, 28, 1951.
3. Biffen. Anal. Ed. Ind. Eng. Chem., 6, 169—70, 1934.
4. Bloomsburg H. E. and Beerbower A. Inst. Spokesman, 13, No. 11, 11, 1950.
5. Boner C. J. and Williams G. A. Inst. Spokesman, 10, No. 11, 14, 1947; 12, No. 3, 8, 1948.
6. Cheremisinoff Paul N. Chemist-Analyst, 39, No. 4, 88, 1950.
7. Coenen C. B. and Urner R. S. Spokesman, 17, No. 5, 1953.
7a. Coenen C. B. and Urner R. S. Pri. Com., sept., 1953.
8. Diener and Wertham ASTM Proc., 30, Pt. II, 924—7, 1930.
9. Gothard N. J. Inst. Spokesman, 12, No. 3, 6, 1948.
10. Kaufman Gus. Inst. Spokesman, 7, No. 10, 1—7, 1944.
11. McConville H. A. Gen. Elec. Rev., 52, No. 11, 9, 1949.
12. Mapstone G. E. Chemistry and Industry, 51, 807, 1948.
13. Meelheim R. Y. and Roark J. N. Anal. Chem., 25, 348—9, 1953.
13a. Niederl Joseph B. and Niederl Victor. Micromethods of Quantitative Organic Analysis, New York, John Wiley and Sons, 1942.
14. Palit Santi R. and McBain James W. J. Am. Oil Chemists Soc., 24, 190—3, 1947.
15. Roberts F. M. and Levin H. Anal. Chem., 21, 1553—5, 1949.
16. Tanobe C. and Kawano M. Bull. Railway Tech. Lab. Japanese National Railways, 8, No. 13, 21, july 25, 1951.
17. Wiberley J. S. Anal. Chem., 23, 656, 1951.
18. ASTM. Standards on petroleum products and lubricants, 1956.

ГЛАВА 21

МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ КОНСИСТЕНТНЫХ СМАЗОК

1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Оценка качества консистентных смазок преследует две цели. Во-первых, установление идентичности различных партий смазки и их соответствия техническим условиям — контрольные испытания. Во-вторых, что более важно, определение эксплуатационных свойств смазочного материала. Существуют также специфические испытания, проводимые в процессе исследовательской работы и при создании новых типов смазочных материалов.

Большинство испытаний консистентных смазок связано с оценкой их физических свойств. Однако в ряде случаев для оценки свойств смазок приходится прибегать к химическим методам испытаний. Большинство химических методов, используемых при оценке качества смазок, рассмотрено в гл. 20.

Многие приборы для испытаний консистентных смазок стандартизованы. Ниже приведены описания лишь тех приборов, на которые до сего времени не существует стандартов.

Из материалов, изложенных в этой главе, можно заметить, что методы оценки консистентных смазок развиваются в сторону все более широкого применения функциональных испытаний непосредственно в механизмах. Адамс и Паттен [2] писали: «Военно-морской флот в течение нескольких лет считает, что спецификации на консистентные смазки не гарантируют их качество. Военно-морской флот предпочитает использовать смазки, прошедшие длительные эксплуатационные испытания. Спецификации на смазки должны в большей мере отражать их эксплуатационные характеристики, а не отдельные физические свойства».

В настоящей главе критически рассматриваются методы испытаний и свойства консистентных смазок.

2. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ КОНСИСТЕНТНЫХ СМАЗОК

Методы испытаний рассматриваются в настоящей главе в том порядке, в каком ниже приведены соответствующие показатели качества смазок:

консистенция;
эффективная вязкость;
прокачиваемость;
сопротивление вращению узлов трения;
тиксотропные свойства;
механическая стабильность;
сопротивляемость аэрации;
текстура, включая определение размеров волокон загустителя;
температура каплепадения;
высокотемпературные свойства;
химическая стабильность — при хранении;
то же — при применении;

стабильность к окислению — в статических условиях;
то же — в динамических условиях;
коллоидная стабильность;
испаряемость;
липкость;
водоупорность;
защитные свойства;
защита от фреттинг-коррозии;
противозадирные свойства;
противоизносные свойства;
срок службы;
расход в эксплуатационных условиях;
механические примеси.

Указанный список может быть дополнен другими методами оценки, которые получили в настоящее время лишь ограниченное применение. К ним относятся определение коэффициента трения, диэлектрической прочности или проводимости, способности поглощать пыль и маслянистости.

3. ОТБОР ПРОБ

Результаты испытаний консистентных смазок теряют свое значение, если отобранная проба не характеризует исследуемый материал.

При контроле за технологическим процессом производства образцы смазок для анализа отбирают непосредственно из варочного оборудования. При контроле качества готовых товарных смазок пробы отбирают из тары, заполненной смазкой, по крайней мере за 12 час. до отбора проб. Температура смазки должна отличаться от температуры окружающего воздуха не более чем на 8°.

4. КОНСИСТЕНЦИЯ

Консистенция — термин, применяемый для характеристики текучести пластичных материалов и твердых тел под давлением. Консистентные смазки являются пластичными материалами, измерение их консистенции имеет важное значение. Термин «консистенция» широко применяется по отношению к консистентным смазкам. Им пользуются также для определения различий их текстуры (гладкая или волокнистая), эластичности (резиноподобная или липкая) и, наконец, дуктильности (коротко обрывающаяся или тянущаяся). Однако все эти свойства не относятся к консистенции в том смысле, в котором она рассматривается в настоящем разделе.

Для оценки консистенции смазок был предложен ряд методов. Широкое применение получил, однако, лишь метод конусной пенетрометрии (метод ASTM D-217-52T) при помощи пенетрометра Ричардсона. Результаты оценки консистенции смазок по этому методу являются эмпирическими. В то же время этот метод прост и дает хорошую сходимость параллельных определений. Метод конусной пенетрометрии был апробирован Нефтяным институтом.

Аппаратура и метод определения пенетрации смазок описаны в сборнике стандартов, публикуемом ежегодно Американским обществом по испытанию материалов (ASTM, 1916 Race St., Philadelphia 3, Pa) [77]. Стандартный пенетрометр описан также в апрельском номере журнала Institute Spokesman за 1950 г. Поэтому мы рассмотрим только некоторые особенности этого испытания [1].

[1] В СССР пенетрометр Ричардсона с конусом используется для оценки пенетрации консистентных смазок по ГОСТ 5346-50 *(Прим. ред.)*.

Числом пенетрации называют глубину погружения конуса в смазку, выраженную в десятых долях миллиметра. Обычно размерность пенетрации не указывается.

Вес стандартного конуса в сборе равняется 150 *г*, однако Джорджи [27] использовал дополнительно конусы весом 25, 30, 38, 50, 70, 75, 200 и 300 *г*. Целесообразно периодически проверять вес конуса от пенетрометра. В некоторых случаях вес конуса можно увеличить, накладывая на верхнюю часть стержня дополнительные грузы 50 и 100 *г*. Утяжеленный конус используют при измерении пенетрации твердых брикетных консистентных смазок.

Консистенция смазок зависит от температуры. Стандартный метод предусматривает, что 60-кратное перемешивание смазки перед определением пенетрации должно проводиться при температуре 25 ± 2°. Следует отметить, что по этой методике температура смазки не сохраняется на таком уровне до завершения определения. При испытании твердых консистентных смазок, особенно приготовленных на высоковязких маслах, их температура при перемешивании может повыситься на 2—4°. По стандарту не требуется охлаждения смазок после перемешивания, но в некоторых случаях рекомендуют термостатировать перемешанную смазку непосредственно перед испытанием. Другой причиной возможных ошибок может быть нагрев смазки металлическим конусом пенетрометра (если окружающая температура превышает 25°). В таких случаях прибегают к предварительному охлаждению смазочного материала на 1—3°, а при проведении анализов, требующих высокой точности, к термостатированию конуса пенетрометра.

Другой вопрос, которому часто не уделяют должного внимания, состоит в том, что для получения воспроизводимых результатов определение пенетрации некоторых типов консистентных смазок должно проводиться непосредственно после перемешивания. Это относится к колесным и некоторым алюминиевым смазкам, которые вследствие высокой тиксотропности затвердевают сразу же после прекращения их перемешивания.

Национальный институт консистентных смазок (США) разработал и стандартизовал в 1941 г. классификацию консистентных смазок по их консистенции. Эта классификация, основанная на определении пенетрации смазок по методу ASTM D-217-52T, представлена в табл. 135.

Таблица 135

Классификация консистентных смазок по пенетрации

Сорт	Пенетрация после перемешивания при 25°
0	355—385
1	310—340
2	265—295
3	220—250
4	175—205
5	130—160
6	85—115

Существуют методы испытания смазок, основанные на определении их пенетрации после длительного перемешивания в мешалке от пенетрометра. Эти методы рассмотрены несколько позже — при описании оценки механической стабильности консистентных смазок.

Методом ASTM D-217-52T не предусматривается испытание консистентных смазок с пенетрацией выше 400. Приборы и методы для определения консистенции таких полужидких смазок рассмотрены ниже.

5. КОНСИСТЕНЦИЯ ПОЛУЖИДКИХ СМАЗОК

Для оценки консистенции полужидких смазок предлагались различные приборы. В связи с широким распространением стандартного пенетрометра ASTM основное внимание мы уделим методам, связанным с применением некоторых модификаций этого прибора.

Отдельные приборы, применяющиеся при испытаниях различного рода паст, используются также для оценки качества мягких консистентных смазок. Так, в некоторых лабораториях применяют торсионные вискозиметры, например, вискозиметр Мак Майкеля. Для этой цели применяются также плунжерные приборы, например, мобилометр Гарднера в разных модификациях. Эллис [20] приводит описание плунжерного реометра, пригодного, по его словам, для испытания мягких консистентных смазок. Изменяя кольцевой зазор между плунжером и стенками внешнего цилиндра, можно в широком диапазоне изменять скорости сдвига при испытании смазок на этом приборе. Кроме того, конструкция прибора позволяет увеличивать нагрузку на плунжер (до 2000 *г*).

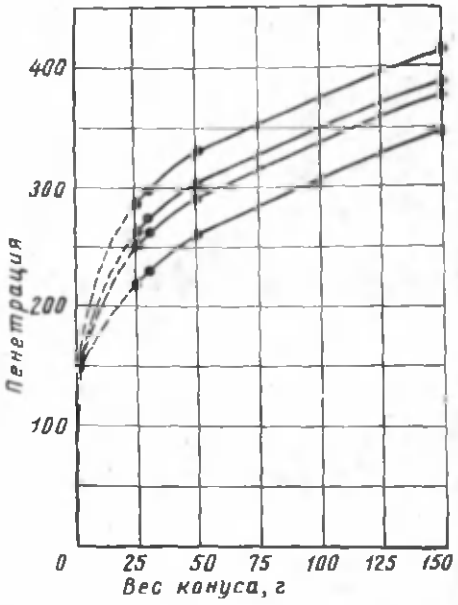


Рис. 156. Зависимость величины пенетрации от веса конуса пенетрометра.

Наиболее широко для оценки полужидких смазок применяют различные варианты стандартного метода определения пенетрации. Одно из первых предложений такого рода, сделанное Левиным и его сотрудниками [45], было основано на снижении эффективного веса стандартного конуса (150 *г*) при помощи системы противовесов.

Примерно в то же время Джорджи [26] предложил использовать облегченный алюминиевый конус весом в 50 *г*. Установлено, что результаты измерения пенетрации в приборе с алюминиевым конусом не пропорциональны числам пенетрации смазок, определенным по стандартному методу. Тем не менее прибором с облегченным конусом можно пользоваться при контроле консистенции полужидких смазочных материалов.

Применение конусов, весящих менее 50 *г* (см. отчеты технического комитета G ASTM), показало, что получаемая при этом сходимость результатов в различных лабораториях невысока. Брунструм [11] пишет: «Сходимость данных, полученных в различных лабораториях при использовании конусов весом в 30 и 40 *г*, несколько хуже, чем при применении стандартного конуса (150 *г*). Возможно, что при увеличении числа параллельных определений сходимость между получаемыми результатами может быть улучшена. Высказывались опасения о том, что при использовании для испытания товарных полужидких смазок легких конусов ошибки определений могут возрастать в связи с появлением эффекта «всплывания» конуса. При разработке стандартной методики испытаний полужидких консистентных смазок следует рекомендовать использовать конусы весом от 30 до 40 *г*». Метод определения пенетрации смазок с облегченными конусами пока еще не стандартизован, но в некоторых лабораториях применяется. Брунструм [11] на основании определения зависимости пенетрации от веса конуса (рис. 156) пришел к выводу, что для

улучшения сходимости определений следует применять конусы весом 50 *г* и более.

В настоящее время используют пластмассовые конусы, по размерам одинаковые со стандартным конусом, весящие примерно 50 *г*. Кнопф [44] указывает, что получаемые при этом результаты могут быть пересчитаны в стандартные числа пенетрации при помощи графика, показанного на рис. 157. Хотя такие конусы не стандартизованы, тем не менее они получили достаточно широкое распространение.

Поттер и Мак Леннан [61] рекомендуют заменять стандартный конус перфорированным диском.

Модификация пенетрометра с заменой конуса диском с коническими отверстиями (показанным на рис. 158) описана также Бердсолом и Хоттеном [7]. Диск толщиной 13 *мм* с просверленными в нем коническими отверстиями погружается в смазку значительно медленнее, чем стандартный конус. Вес диска со стержнем составляет 150 *г*. Как указывают авторы, использование перфорированного диска позволяет испытывать смазочные материалы, сильно различающиеся по консистенции. Сходимость результатов определения пенетрации полужидких смазочных материалов при испытании их по этому методу была проверена техническим комитетом G ASTM.

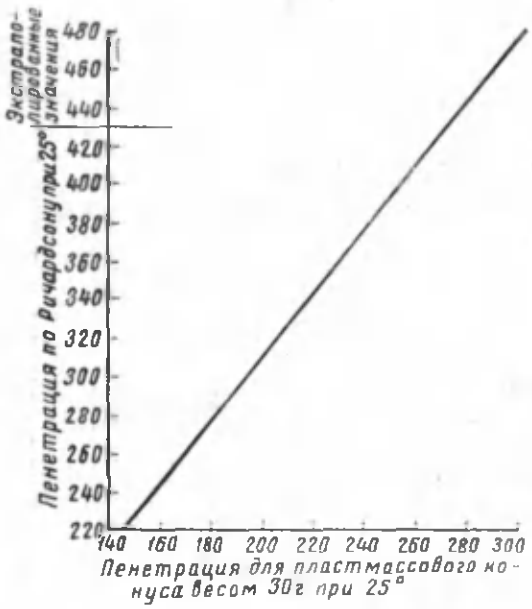


Рис. 157. График для пересчета чисел пенетрации, полученных на пенетрометре с пластмассовым конусом, в числа пенетрации по Ричардсону.



Рис. 158. Диск с коническими отверстиями от пенетрометра Бирдсола и Хоттена.

Важное значение имеет правильная установка сосуда со смазкой на столике пенетрометра. При опускании конуса или диска полужидкая смазка выдавливается в зазоре между ними и стенками сосуда. Изменение же положения сосуда со смазкой нарушает величину этого зазора.

6. МИКРОПЕНЕТРОМЕТРЫ

Часто возникает необходимость испытания небольших количеств смазок. Консистенцию в этих случаях определяют при помощи небольших конусов и резервуаров для смазки. Следует указать, что используемый иногда термин «микропенетрация» недостаточно правильно отражает действительность, так как размеры приборов, применяемых при определениях, существенно превышают микроскопические.

Кауфман и сотрудники [38] изготовили, по-видимому, наименьший из всех известных пенетрометров. Для испытания на этом приборе тре-

буется всего 4 *г* консистентной смазки. Плунжер пенетрометра представляет собой стержень с заостренным концом. При изготовлении прибора были использованы штатив и циферблат стандартного пенетрометра.

Мак Фарлан [47] описывает микропенетрометр фирмы Шелл, также созданный на базе стандартного пенетрометра и оборудованный алюминиевым конусом весом 58,3 *г*. Миниатюрный конус прибора отличается от стандартного и по форме, представляя собой не ступенчатый (двойной), а обычный конус. Диаметр основания конуса 34 *мм*, высота 21 *мм*. Образец смазочного материала при определении пенетрации помещают в чашечку диаметром 56 *мм* и глубиной 30 *мм* (объем около 74 *мл*). При пенетрации смазок выше 270 между числами пенетрации, определяемыми на пенетрометре Шелл и стандартном пенетрометре, существует прямолинейная зависимость. Единица микропенетрации соответствует примерно 1,882 стандартной единицы пенетрации.

Недавно Хоттен и Киблер [35] опубликовали сообщение о применении миниатюрных конусов, имеющих стандартную форму (ступенчатый конус), но уменьшенные размеры ($^1/_2$ и $^1/_4$ от стандартных) и вес (37,5 и 9,38 *г*)[1]. Смазку при испытании вмазывают в тигли диаметром 17 и 4,3 *мм* (емкостью 19 и 4,8 *мл*). Во всем диапазоне чисел пенетрации смазок существует прямая пропорциональная зависимость между числами пенетрации, определенными по методу ASTM и на микропенетрометре. Переводные коэффициенты приведены ниже:

пенетрация по ASTM = 1,88 × число микропенетрации (конус $^1/_2$) + + 22;

пенетрация по ASTM = 3,85 × число микропенетрации (конус $^1/_4$) + + 22.

7. ЗАВИСИМОСТЬ КОНСИСТЕНЦИИ СМАЗОК ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Как показано в следующем разделе, эффективную вязкость консистентных смазок можно достаточно просто измерить при различных температурах. В то же время определение пенетрации при низких температурах сопряжено с серьезными трудностями.

Исследованием консистенции смазок при низких температурах занимался Кауфман [39]. Испытания проводились при помощи пенетрометра ASTM, установленного в термостатируемом помещении. Необходимую низкую температуру поддерживали в течение нескольких часов. Обычно испытуемые образцы оставляли перед проведением испытания в этом помещении на ночь.

На рис. 159 приводится зависимость пенетрации (до перемешивания) кальциевых консистентных смазок, содержащих различные количества мыла (цифры на кривых), от температуры. На рис. 160 такие же данные приведены для смазок на натриевых мылах. Чтобы определить влияние изменения вязкости масла при понижении температуры на консистенцию

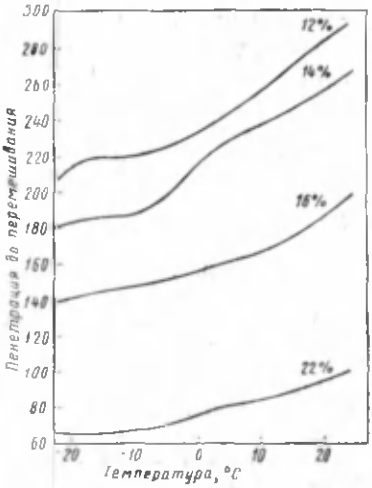


Рис. 159. Зависимость пенетрации кальциевых смазок от температуры.

[1] Соответствующий метод определения пенетрации утвержден в США в качестве рекомендуемого стандарта ASTM D-1403-56T.

смазок, были отобраны четыре кальциевые смазки с одинаковой пенетрацией при 25°, приготовленные на маслах различной вязкости. На рис. 161 показана зависимость пенетрации этих смазок от температуры (цифры на кривых — вязкость масла при 37,8° в *сст*).

Некоторые лаборатории используют графики зависимости пенетрации смазок в диапазоне температур от 25 до 65°. Наличие таких графиков для различных консистентных смазок позволяет упростить методику контрольных испытаний — отказаться от термостатирования смазок перед определением пенетрации.

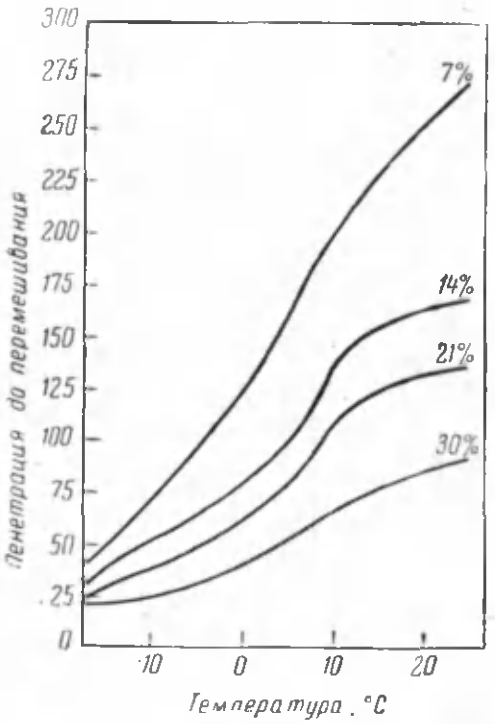


Рис. 160. Зависимость пенетрации натриевых смазок от температуры. Вязкость минерального масла при 98,9° 37,5 *сст*, температура застывания масла 32°.

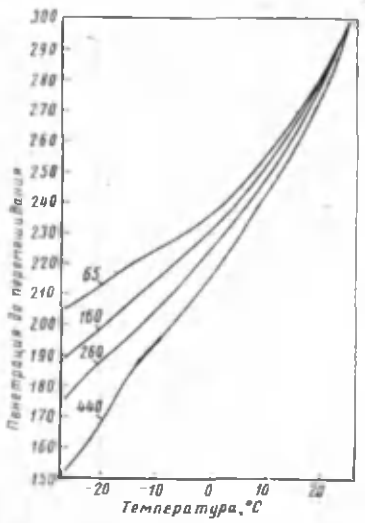


Рис. 161. Зависимость пенетрации кальциевых смазок, приготовленных на маслах разной вязкости, от температуры.

Следует иметь в виду, что эти графики не всегда характерны для консистентных смазок различных типов. Температурная зависимость пенетрации волокнистых смазок может быть иной, чем смазок, близких к ним по составу, но с другой текстурой.

В заключение необходимо отметить, что влияние индекса вязкости масла, входящего в состав консистентных смазок, на зависимость их пенетрации от температуры проявляется сильнее, чем температуры застывания масла.

8. ЭФФЕКТИВНАЯ ВЯЗКОСТЬ

Эффективная вязкость консистентных смазок равна отношению напряжения сдвига к скорости деформации смазки, вычисляемым по формуле Пуазейля. Эффективная вязкость выражается в пуазах. Поскольку консистентные смазки не являются ньютоновскими жидкостями, их эффективная вязкость зависит от скорости сдвига.

Эффективную вязкость консистентных смазок определяют по стандартному методу [1] ASTM D-1092-51 [77]. В этом же стандарте описан прибор —

[1] В СССР стандартизован метод определения эффективной вязкости смазок при помощи автоматического капиллярного вискозиметра АКВ-2 — ГОСТ 7163-54. В настоящее время в США утвержден уточненный метод определения эффективной вязкости смазок D-1092-55, практически не отличающийся от описанного здесь метода D-1092-51 *(Прим. ред.)*.

вискозиметр для смазок и метод подсчета эффективных вязкостей. Метод 30.6, изложенный в государственной спецификации VV-L-791d, не отличается от метода ASTM. Стандартный вискозиметр позволяет определять эффективную вязкость смазок в диапазоне от 25 до 60 000 пуаз при скорости сдвига 10 сек.$^{-1}$ и от 1 до 100 пуаз при 15 000 сек.$^{-1}$.

Этот вискозиметр был разработан в лабораториях Standard Oil Development Co. Большой интерес представляют проведенные в этих лабораториях работы [6] по изучению вязкостных свойств консистентных смазок. Этой же проблеме посвящены исследования, описанные в работе Циммера и Патберга [76]. Результаты изучения прокачиваемости консистентных смазок изложены в отчете координационного исследовательского центра CRC [19].

По методу ASTM D-1092-51 предусматривается определение эффективной вязкости только при 25°. Однако в большинстве лабораторий вискозиметры оборудованы термостатируемыми камерами или банями, что позволяет использовать эти приборы в широком диапазоне температур. Наиболее часто эффективную вязкость смазок определяют при 98,9; 55; 37,8; 25; 0; —17,8; —40; —55 и —75°.

В случае измерения вязкости при низких и повышенных температурах следует принимать некоторые меры предосторожности. Вся гидравлическая система вискозиметра, включая насос, должна располагаться в термостатируемой камере. При испытании должны применяться специальные гидравлические жидкости. По методу ASTM D-1092-51 вязкость применяемой гидравлической жидкости при температуре испытания должна быть 2000 *сст*.

В некоторых лабораториях используют термостатируемые камеры больших размеров, в которые помещают три или четыре бомбы, наполненные консистентной смазкой. Перед проведением определения вязкости в условиях крайне низких температур образцы смазок выдерживают 2—4 часа в жидкостных термостатах. При использовании воздушных термостатов время термостатирования увеличивается в несколько раз.

В отчете CRC [19] описана конструкция термостата для вискозиметра. Жидкостные термостаты оборудуют латунными цилиндрами, в которые плотно вставляют бомбы, заполненные испытуемыми консистентными смазками. В одной лаборатории успешно применяется термостат, в котором горизонтально расположенные бомбы со смазкой погружают в охлаждающую жидкость (этиловый спирт). Бомбы присоединяют к гидравлической системе вискозиметра при помощи специальных быстроразъемных муфт. В спецификациях на консистентные смазки обычно регламентируется максимально допустимая величина эффективной вязкости (в пуазах) при определенной скорости сдвига. Скорость сдвига выражается в сек.$^{-1}$. Если в спецификациях указаны два, а лучше три значения эффективной вязкости смазки при различных скоростях сдвига, можно построить график зависимости эффективной вязкости смазки от скорости сдвига. По этому графику можно находить значения эффективной вязкости смазки при различных промежуточных скоростях сдвига.

Эффективная вязкость консистентных смазок, определяемая по методу ASTM D-1092, выражает эксплуатационные свойства смазок. Эта характеристика может использоваться для определения прокачиваемости смазочного материала через шланги и мазепроводы к узлам трения. В условиях эксплуатации эффективная вязкость консистентной смазки в значительной мере определяет стартовые и устанавливающиеся при работе сопротивления движению смазываемых ею механизмов.

Циммер и Патберг [76], сопоставляя вискозиметрические данные и прокачиваемость смазок солидолонагнетателем постоянного давления, пришли к выводу, что при скорости сдвига 165 сек.$^{-1}$ максимальная эффективная вязкость, при которой еще возможна заправка смазки, составляет 3000 пуаз.

Минимальная температура прокачиваемости смазочного материала должна определяться на основании измерения его эффективной вязкости.

Строгекер [73] считает, что пневматические насосы, применяемые для перекачки консистентных смазок, могут рассматриваться как своеобразные вискозиметры. Скорость перекачки смазки этими насосами зависит от ее эффективной вязкости. Такой вывод справедлив в тех случаях когда давление воздуха, длина и размеры мазепроводов постоянны. Строгекер определил, что максимальная эффективная вязкость, при которой через 3-*мм* трубу солидолонагнетателя подается 50 *г* смазки в минуту, составляет примерно 1000 пуаз.

Эффективной вязкостью определяется скорость вытекания консистентной смазки из отверстия с известными размерами при заданном давлении.

В заключение можно указать, что, как показано на рис. 20, по кривой зависимости эффективной вязкости от температуры легко определить структурные изменения смазки, связанные с повышением или понижением температуры.

9. МЕТОДЫ ОЦЕНКИ ВЯЗКОСТНЫХ СВОЙСТВ

Наряду с капиллярным вискозиметром постоянного расхода, описанным в стандарте ASTM D-1092-51, известны и другие вискозиметры для консистентных смазок, например, упрощенный капиллярный вискозиметр конструкции Брунструма и Штейнбруха [12]. Этот прибор предназначен для испытания полужидких смазок, однако он может применяться для оценки всех смазочных материалов, которые могут самотеком поступать к всасывающему патрубку насоса. Измерение вязкости основано на определении давления, требующегося для продавливания с постоянной скоростью образца смазки через капилляр вискозиметра. Прибор укомплектовывается капиллярами вискозиметра, описанного в стандарте ASTM D-1092-51.

Термостатирующее устройство в упрощенном вискозиметре отсутствует. Он предназначен для применения в термостатируемых помещениях или камерах. Следует указать, что определение вязкости в этом приборе проводится при больших скоростях сдвига. Такие испытания отражают в большей степени вязкость масла, а не консистенцию смазки. Упрощенный вискозиметр был сконструирован как прибор для экспресс-анализа полужидких смазочных материалов. Определение вязкости на стандартном вискозиметре занимает много времени. Поэтому для контрольных целей целесообразно использовать прибор Брунструма и Штейнбруха [12].

Вискозиметр для консистентных смазок «Голф» (рис. 162), описанный Марусовым [51], позволяет определять не только эффективную вязкость консистентных смазок, но также и изменение вязкости при разрушении смазки непосредственно в приборе. Обе половины двойной камеры вискозиметра соединяются между собой через специальные каналы и капилляр диаметром 1,697 *мм* и длиной 39,6 *мм*. Имеются специальные устройства, измеряющие перепад давления на концах капилляра.

Перед началом испытания вискозиметр заполняют консистентной смазкой так, чтобы не допустить значительного перемешивания или аэрации смазки. При испытании смазку продавливают через капилляр из одной половины камеры вискозиметра в другую, а затем в обратном направлении. Для поддержания постоянной температуры камеру и капилляр погружают в масляную баню, не показанную на рис. 162. Измерения эффективной вязкости консистентных смазок Марусовым проводились при температурах 37,8; 55 и 98,9°.

При помощи вискозиметра «Голф», помимо эффективной вязкости, можно определять следующие характеристики консистентных смазок:

предел прочности, вязкостно-температурные свойства, скорость и напряжение сдвига, тиксотропные свойства.

Мак Ки [48] описывает консистометр, пригодный для измерения эффективной вязкости смазок. Этот прибор состоит из стального цилиндра с движущимся в нем поршнем. В теле поршня просверлены капиллярные

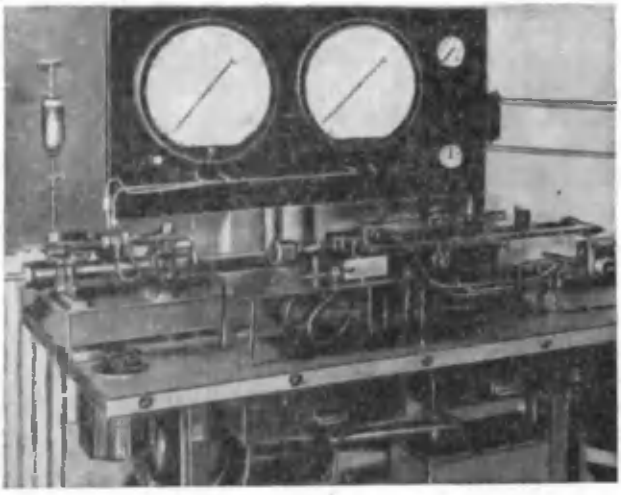


Рис. 162. Капиллярный вискозиметр «Голф» для консистентных смазок.

отверстия. В комплект консистометра входят поршни с 1, 10 и 50 отверстиями. Консистометр Мак Ки в основном предназначен для определения изменения эффективной вязкости при перемешивании консистентной смазки.

10. ПРОКАЧИВАЕМОСТЬ

В Национальном институте консистентных смазок США были проведены испытания приборов, используемых для оценки прокачиваемости консистентных смазок. Результаты этих испытаний приведены в работе Ренера [66].

Прокачиваемость смазок оценивают количеством смазки, подаваемой за один цикл работы солидолонагнетателя, а также весовым расходом смазки за 1 мин. Солидолонагнетатель предварительно испытывают путем прокачки смазки по шлангам и мазепроводам самой установки (смазку через раздаточный пистолет выпускают в атмосферу), а также продавливанием смазки через узкие зазоры и трубки малых размеров (например, через трубку диаметром 1,6 *мм* и длиной 305 *мм*). Очевидно, что в первом случае оценивают в основном производительность насоса солидолонагнетателя, а во втором — моделируют условия заправки в узлы трения, что имеет важное значение для применения смазок.

Основная цель испытаний, проведенных Ренером, заключалась в установлении факторов, определяющих прокачиваемость консистентных смазок. Как было показано, прокачиваемость консистентных смазок зависит прежде всего от их эффективной вязкости.

Помимо определения прокачиваемости, в Национальном институте консистентных смазок США изучали прилипаемость консистентных смазок к стенкам тары. Дело в том, что при налипании смазки на стенки тары она не оседает на дно, а это затрудняет перекачку смазки раздаточными насосами. Текучесть частично сказывается на рассматриваемой характери-

стике консистентных смазок, однако в большей степени прилипаемость смазок к стенкам тары определяется их текстурой. Так, например, волокнистые смазки лучше отстают от стенок тары и поступают к всасывающему патрубку насоса, чем смазки с гладкой, маслянистой текстурой. На прилипаемости смазок к стенкам тары сказываются также их прочностные свойства. Кармикаэл и Робинсон [14] утверждают, что для характеристики прилипания мыльных смазок к стенкам тары можно использовать числа пенетрации неперемешанных смазок.

При определении прилипаемости консистентных смазок к стенкам тары определяют вес смазки, оставшейся в бочке после откачивания из нее стандартным насосом смазки в течение определенного времени.

Подробные данные по вопросу об исследованиях прокачиваемости консистентных смазок приведены в работе Строгекера [73].

11. СОПРОТИВЛЕНИЯ ВРАЩЕНИЮ ПОДШИПНИКОВ КАЧЕНИЯ, ЗАПОЛНЕННЫХ СМАЗКАМИ

В стандартах ASTM отсутствуют методы определения сопротивлений вращению подшипников качения, заполненных консистентными смазками. В то же время такие испытания предусмотрены в правительственных спецификациях на некоторые сорта смазок, для которых определяют сопротивления вращению подшипников качения, заполненных консистентными смазками, при низких температурах. Иногда измеряют крутящие моменты, необходимые для запуска подшипника.

Наряду с описанием метода оценки и прибора в спецификациях MIL-G-3278, параграф 4.2.2.6, опубликована специальная инструкция CRC-L-31-545: «Временная методика определения сопротивлений вращению подшипников качения, заполненных консистентными смазками, при низких температурах[1]».

Главной частью прибора является стальной вал, концы которого опираются на восьмишариковые подшипники качения типа Conrad 204 K. Вал с подшипниками заключен в термостат, позволяющий проводить испытания при весьма низких температурах (по спецификации MIL-G-3278). Точность термостатирования 0,5°. В подшипники вмазывают по 3 *г* смазки и прокручивают их на 100 оборотов по и против часовой стрелки (при скорости вращения 200 *об/мин*). После этого подшипник за 90 мин. охлаждают до —55°. Во время термостатирования вал с подшипниками через каждые 15 мин. проворачивают на два оборота в противоположных направлениях. После окончания термостатирования измеряют время, требующееся для поворота вала на 360° под действием крутящего момента в 2000 *Гсм*. Спецификацией MIL-G-3278 предусматривается, что продолжительность одного оборота не должна превышать 5 сек.

Вал с подшипниками может быть установлен как в вертикальном, так и в горизонтальном положении. Макснелл [52] установил вал вертикально в вакуумной коробке. Он проводил испытание смазок в вакуумируемом термостате, охлаждаемом жидким азотом. В большинстве же случаев такие испытания проводят при горизонтальном расположении вала, используя жидкостную баню, охлаждаемую сухим льдом.

В эксплуатационных условиях важное значение могут иметь как стартовые сопротивления, так и сопротивления при установившемся режиме работы подшипников качения, заполненных консистентными смазками. По поручению технического комитета G ASTM группа исследователей во главе с Брунструмом [10] разработала аппаратуру и методику определения сопротивлений вращению подшипников качения при заполнении их смазками на стартовых и рабочих режимах. В первом

[1] Соответствующий метод испытания смазок описан в ГОСТ 6267-52 на смазку циатим-201 *(Прим. ред.)*.

случае по разработанному методу определяют скорость вращения подшипника, развивающуюся при приложении постоянного крутящего момента. Для определения сопротивлений вращению на установившихся режимах задается постоянная скорость вращения (2 *об/мин*). Крутящий момент, развивающийся на внешней обойме подшипника, измеряют при помощи специального пневматического устройства. На некоторых установках такие замеры проводят при более высоких скоростях вращения.

Адамс и Колледжмен [3] и более подробно Рейнольдс [62] описывают установку для испытания смазок, созданную в лаборатории Военно-морского флота США. Общий вид установки показан на рис. 163. Электромотор приводит во вращение со скоростью 1750 *об/мин* вал с плотно закрепленными на нем двумя испытуемыми однорядными десятишариковыми подшипниками типа Mc Gill № 214. Внешние обоймы подшипников закреплены во втулке, которая при помощи двух рычагов длиной 254 *мм* опирается на платформу циферблатных весов (см. рис. 163). Грузоподъемность весов равна 11 *кг*, точность отсчета 4,5 *г*. Крутящий момент вычисляют как произведение показания весов на длину плеча рычага (254 *м*).

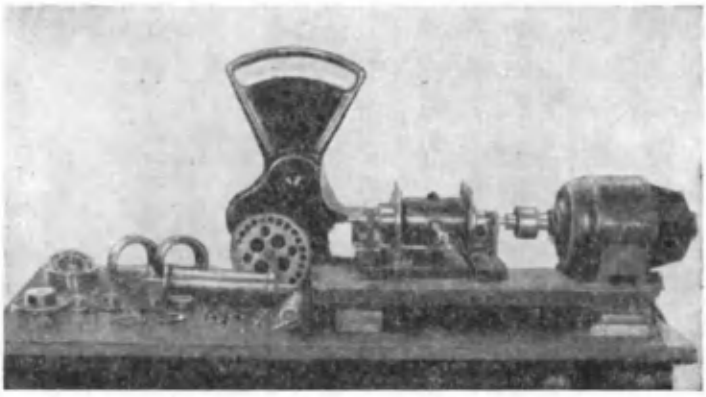


Рис. 163. Прибор лаборатории Военно-морского флота для испытания консистентных смазок в подшипниках качения [62].

Подшипники заполняются смазкой при помощи солидолонагнетателя. Излишек смазки снимают шпателем таким образом, чтобы обеспечить плотную набивку смазки по торцу обойм подшипника.

Установлено, что чаще всего минимальное значение крутящего момента достигается после 5 мин. работы установки. Это время и было выбрано в качестве стандартного. Испытание проводят при температуре —18 или +20°. Установку помещают в термостатируемой комнате.

Как указывает Рейнольдс [62], сходимость параллельных определений при испытаниях смазок на описываемой установке вполне удовлетворительная, хотя эти результаты далеко не всегда соответствуют данным, получаемым в процессе испытаний смазок при низких скоростях вращения подшипников.

Одна из машин для испытаний смазок в подшипниках качения — установка «ВЕС» — работает при скорости вращения 3450 *об/мин*. Она оборудована устройством для непосредственного замера момента сопротивления вращению подшипника, заполненного испытуемой смазкой.

Кауфман [37] описывает установку для испытания консистентных смазок в роликовых и шариковых подшипниках. Конструкция машины позволяет определять стартовые сопротивления и момент сопротивления вращению подшипников на установившихся режимах (при 900 и 1750 *об/мин*). Установка оборудована шарикоподшипниками № 214 диа-

метром 102 *мм*. Для замера крутящего момента внешняя обойма подшипника соединена системой рычагов с платформенными весами.

В некоторых случаях, например, при оценке качества смазок по спецификации MIL-G-16908, перед заполнением подшипников качения испытуемой консистентной смазкой в последнюю замешивают максимально возможное количество воды. После этого смазку испытывают по обычной методике на установке Военно-морского флота при —17,8°.

12. ТИКСОТРОПНЫЕ СВОЙСТВА

Стандартные методы оценки тиксотропных свойств консистентных смазок отсутствуют. Хоттен и Фаррингтон [36] разработали простой метод оценки тиксотропных свойств. Испытуемую смазку перемешивают в мешалке от пенетрометра. Через определенное число двойных ходов мешалки определяют пенетрацию смазки. Тиксотропные свойства характеризуются углом наклона прямой линии, выражающей зависимость между пенетрацией смазки и логарифмом числа двойных ходов мешалки. Скорость тиксотропного упрочнения смазки по описываемому методу характеризуется

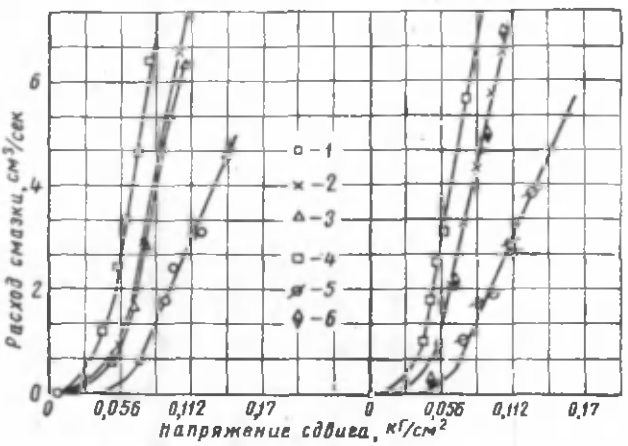


Рис. 164. Кривые течения (зависимость расхода через капилляр от напряжения сдвига) натриевой консистентной смазки [51].

1 — исходная смазка; *2* — смазка после механической обработки (работа разрушения 12 200 *кГм* на 1 *кг* смазки); *3* — смазка после механической обработки и отдыха в течение 68 час.; *4* — то же после повторной механической обработки (12 200 *кГм* на 1 *кг* смазки); *5* — смазка после предыдущих испытаний, выдержанная 4 часа при 95°; *6* — исходная смазка после механической обработки (12 200 *кГм* на 1 *кг* смазки) и отдыха в течение 20 час.

углом наклона прямой линии, выражающей зависимость между пенетрацией смазки и временем ее отдыха после окончания 3000-кратного перемешивания смазки в мешалке от пенетрометра. При перемешивании необходимо отводить тепло во избежание повышения температуры разрушаемой смазки и ухудшения воспроизводимости результатов определений.

Авторы метода [36] рекомендуют применять мешалки, оборудованные рубашкой, через которую циркулирует холодная вода. Для контроля за температурой смазки в дне мешалки устанавливают термопару.

Мак Леннан и Смит [49] использовали для исследования тиксотропии смазок циркуляционный капиллярный вискозиметр, в котором смазку прокачивают по кольцевой трубке.

По данным Марусова [51], капиллярный вискозиметр «Голф» также может быть использован для измерения тиксотропности консистентных смазок. Как уже описывалось, вискозиметр «Голф» состоит из двух камер, соединенных между собой капилляром. Испытуемую смазку многократно продавливают из одной камеры в другую через капилляр. Определение эффективной вязкости разрушаемой смазки может проводиться как при очередном продавливании ее через капилляр, так и после отдыха смазки в течение определенного времени. На рис. 164 в координатах расход

смазки через капилляр — напряжение сдвига показано изменение вязкости смазки при разрушении ее в вискозиметре «Голф», а также восстановление свойств смазки при отдыхе.

13. МЕХАНИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ

В связи с тем, что консистентные смазки в процессе эксплуатации подвергаются продолжительному механическому разрушению, особенно в подшипниках качения, необходимо оценивать их механическую стабильность. Стандартный метод оценки механической стабильности консистентных смазок отсутствует. Следует все же указать, что в приложении к стандарту D217-52T предусматривается определение пенетрации смазок после многократного перемешивания в мешалке от пенетрометра. Такой метод позволяет отчасти судить о механической стабильности консистентных смазок.



Рис. 165. Роликовые приборы Шелл.

Одной из первых установок, разработанных для оценки механической стабильности консистентных смазок, является роликовый прибор Шелл, описанный Мак Фарланом [47]. Несколько приборов Шелл показано на рис. 165. Прибор Шелл состоит из стальной цилиндрической бомбы длиной 182 *мм* и внутренним диаметром 90 *мм*. С одной стороны она снабжена крышкой, прикрепляемой болтами к фланцу. В бомбу закладывают стальной цилиндрический ролик длиной 177 *мм* и внешним диаметром 60 *мм*. Внутрь этого ролика для увеличения его веса до 4,9 *кг* заливают свинец. Толщина стальных стенок ролика 3 *мм*.

При проведении испытания в бомбу загружают определенное количество консистентной смазки. После этого вставляют в нее ролик, закрывают крышку и приводят во вращение со скоростью 160 *об/мин*. Через 4 часа испытуемый образец извлекают из бомбы и при помощи микропенетрометра определяют изменение консистенции смазки после разрушения.

Мак Фарлан [47] рекомендует загружать в бомбу при испытаниях от 70 до 75 *г* смазки. Следует указать, что для определения пенетрации смазки после перемешивания желательно иметь не менее 90 *г* испытуемой смазки. Определить пенетрацию исходной и разрушенной смазки можно при помощи одного из микропенетрометров, описанных выше. В большинстве случаев для этих целей используют специальный микропенетрометр Шелл.

В роликовом приборе Шелл можно достаточно быстро оценивать механическую стабильность консистентных смазок. По данным Мак Фарлана [47], сходимость результатов испытаний смазок на этом приборе вполне удовлетворительная. Один из недостатков его заключается в том, что при испытании густых консистентных смазок, особенно полученных на высоковязких маслах, ролик прилипает к смазке и перестает перекатываться внутри цилиндра.

Сопоставление данных по разрушению смазок в роликовом приборе Шелл и мешалке от пенетрометра показывает, что в большинстве случаев 4-часовое разрушение в роликовом приборе эквивалентно 50 000- или 100 000-кратному перемешиванию в мешалке.

Известны различные модификации роликового прибора Шелл. В одном случае прибор заключен в термостат, что позволяет проводить испытания при повышенной температуре. Скорость вращения цилиндра со смазкой может изменяться в достаточно широких пределах. Так, в спецификации MIL-G-10924 Am.2 на консистентные смазки для артиллерийских систем и автомобилей предусмотрено 100-часовое испытание смазки в роликовом приборе при скорости вращения 10 *об/мин* и температуре 65°. Для оценки механической стабильности определяют изменение пенетрации смазки после разрушения в приборе.

Механическую стабильность консистентных смазок часто оценивают в мешалке от пенетрометра с механическим приводом. Результаты некоторых ранних исследований, проводившихся по совместной программе, обобщены в работе Джорджи [29]. Испытуемые консистентные смазки подвергали 10 000-кратному, а в некоторых случаях 100 000-кратному перемешиванию.

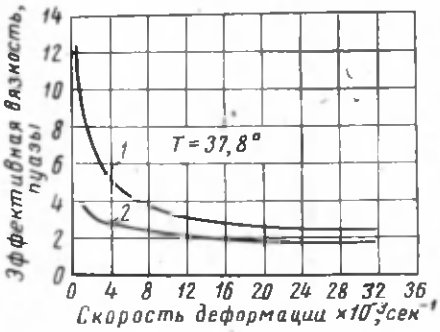


Рис. 166. Вязкостная характеристика консистентной смазки до и после механической обработки.

1 — исходная смазка GRL-16268; *2* — то же после механической обработки (работа разрушения 6750 кГм на 1 кг смазки).

При продолжительном перемешивании температура испытуемой смазки увеличивается. В приложении к методу ASTM D-217-52T предусматривается, что перемешивание смазки должно проводиться в термостатируемом помещении при 25°. Пенетрация смазки должна определяться непосредственно после окончания перемешивания. Кроме того, вторично пенетрацию смазки определяют после ее охлаждения до 25° и дополнительного 60-кратного перемешивания.

Для ускорения механического разрушения смазки иногда стандартную перфорированную пластинку мешалки с 50 отверстиями диаметром 6,35 *мм* заменяют пластинкой с 325 отверстиями малого диаметра (1,59 *мм*).

Многие исследователи рекомендуют методы оценки механической стабильности, основанные на определении изменения эффективной вязкости смазок после их продолжительного механического разрушения. Для этой цели используют циркуляционный капиллярный вискозиметр, описанный Мак Леннаном и Смитом [49]. Большие работы в этом направлении при помощи капиллярного вискозиметра «Голф» были проведены Марусовым [51]. На рис. 166 показано изменение вязкостных свойств одного образца консистентной смазки при разрушении.

Хейн [32] считает весьма важным, чтобы для оценки механической стабильности требовалось минимальное количество смазки. Разработанный им прибор состоит из двух медицинских шприцев на 5 *мл*, наконечники которых соединены между собой через специальный переходник, внутри которого имеется частая проволочная сетка (250 меш). Изменение пенетрации смазки после ее механического разрушения измеряют микропенетрометром Кауфмана [38]. Преимущество этого прибора заключается в затрате на определение небольшого количества смазочного материала (5 *г*) и малом времени испытания. Как указывают авторы, 100-кратное продавливание смазки через проволочную сетку 250 меш приблизительно соответствует 100 000-кратному перемешиванию в стандартной мешалке от пенетрометра. Небольшие размеры прибора и, следовательно, простота его термостатирования позволяют удобно проводить испытания смазок в широком диапазоне температур.

14. СОПРОТИВЛЯЕМОСТЬ АЭРАЦИИ

Сильная аэрация (насыщение воздухом) консистентных смазок при применении в подшипниках качения нежелательна. Единственный метод, предложенный для оценки сопротивляемости смазок аэрации, основан на измерении увеличения их объема при работе в узлах трения.

Для испытания консистентных смазок иногда используют установку ВЕС. Оценка аэрации смазки производится визуально при осмотре образца ее после испытания в течение 30 мин. при скорости 3450 *об/мин*.

Испытание на аэрируемость, предусматриваемое некоторыми государственными спецификациями США (MIL-G-7187), проводится по следующей методике. 250 *г* консистентной смазки перемешивают в течение 60 мин. в лопастном смесителе. Зазор между лопастями мешалки и стенками коробки для смазки равен 6,35 *мм*. Скорость вращения мешалки 1000 *об/мин*, коробку со смазкой вращают со скоростью 30 *об/мин*. Образцы перемешанной смазки помещают в пробирки центрифуги (емкостью от 50 до 100 *мл*), следя за тем, чтобы не внести в пробирку крупных пузырьков воздуха. Плотно заполненные смазкой пробирки центрифугируют до установления в них постоянного объема смазки. Уменьшение объема смазки после центрифугирования замеряют, заполняя пробирки до первоначального уровня водой из бюретки. В большинстве случаев считают, что уменьшение объема смазки не должно превышать 15%.

15. ТЕКСТУРА

Так как во многих спецификациях имеются указания о том, что консистентные смазки должны иметь «гладкую текстуру», следует хотя бы кратко рассмотреть методы определения текстуры смазок.

Общепринятые методы ее оценки отсутствуют. Очевидно, текстуру консистентных смазок можно оценивать длиной мыльных волокон смазки, наблюдаемых в электронном микроскопе.

Фаррингтон и Бердсолл [22] разработали методы подготовки образцов консистентных смазок для электронной микроскопии. На основании их работ, а также исследований Эллиса [21], Фаррингтона [23], Брауна, Гудсона и Лоринга [9] и др. в настоящее время созданы достаточно совершенные методы подготовки образцов консистентных смазок для электронной микроскопии. Они заключаются в приготовлении достаточно тонких пленок, прозрачных для электронного пучка в микроскопе, и в увеличении контрастности и стереоскопичности изображения путем нанесения на исследуемый объект тонкого слоя металла.

16. ТЕМПЕРАТУРА КАПЛЕПАДЕНИЯ

Метод определения температуры каплепадения консистентных смазок [1] изложен в стандарте ASTM D566-42 [77]. Обзор работ по определению температуры каплепадения консистентных смазок излагается в работе Циммера [75].

Институт нефти рекомендует использовать несколько отличный метод определения температуры каплепадения (метод IP-31/46), описанный в книге «Стандартные методы оценки нефти и нефтепродуктов», изданной Институтом нефти. Описание этого метода приведено также в работе [4]. Для определения температуры каплепадения смазок используют термометр Уббелоде.

Температура каплепадения непосредственно не связана с эксплуатационными характеристиками консистентных смазок. Тем не менее следует указать, что консистентные смазки не могут применяться при температурах, превышающих температуру их каплепадения.

---

[1] Соответствующий метод определения температуры каплепадения смазок описан в ГОСТ 6793-53 *(Прим. ред.)*.

17. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА

Методы оценки высокотемпературных свойств консистентных смазок еще до настоящего времени не стандартизованы. В то же время в литературе описан ряд методов оценки работоспособности консистентных смазок при высоких температурах. Ниже приведено краткое описание этих методов и ссылки на соответствующую литературу.

Испытание консистентных смазок на машине BEC [5] проводят в течение 30 мин. при температурах 30, 65, 105 и 125° и скорости вращения подшипников 3450 *об/мин*. Качество испытуемой смазки оценивают на основании измерений повышения температуры, сопротивления вращению подшипника и потерь смазки при испытании. Во время испытания наблюдают за отделением масла, изменением структуры и аэрацией испытуемой смазки.

В связи с тем, что машина BEC была разработана для эксплуатационных испытаний смазок применительно к условиям работы подшипников колес автомобилей, температура испытания равна обычно 105°. В ходе испытаний оценивают склонность смазки или выделившегося из нее масла вытекать в процессе эксплуатации из подшипников; способность смазки при высокой температуре сохранять свою форму в ступице колеса; стабильность консистенции смазки в условиях эксплуатации; склонность смазки к отделению масла или мыла в жестких условиях эксплуатации; нарушение нормальной смазки подшипников, т. е. прекращение подачи смазки к телам качения подшипников при наличии достаточного количества смазки в ступице колеса, а также образование отложений на деталях.

Усовершенствованный метод испытания смазок при повышенных температурах описан в отчете CRC за 1945 г. Примерно в то же время Адамс [1] опубликовал обзор, посвященный испытаниям смазок при высоких температурах.

Со времени появления этих работ для испытания консистентных смазок во многих лабораториях начали использовать установки CRC. На основании проведенных работ был создан метод оценки консистентных смазок, утвержденный в качестве рекомендуемого стандарта ASTM D1263-53T [77]. Этот метод предназначен для определения вытекания смазки или выделившегося из нее масла из автомобильных подшипников качения (вытекающая смазка попадает в колпак ступицы). Испытание проводят при 660 *об/мин* и 105° в течение 6 час. Известен ряд предложений по усовершенствованию методики испытаний смазок на установке CRC. Одно из таких изменений заключается в повышении температуры испытания до 125°. Рекомендуют также увеличивать скорость вращения испытуемых подшипников и плотность их заполнения испытуемой смазкой.

Большинство существующих в настоящее время установок для испытаний консистентных смазок при высоких температурах создано в результате многолетних исследовательских работ. В лаборатории фирмы General Electric поведение смазок в условиях высоких температур и скоростей исследовали на специальной установке (рис. 167). На этой установке можно оценивать работоспособность смазочных материалов в небольших шарикоподшипниках при температуре 125°.

Адамс и Колледжмен [3] описывают стенд, использовавшийся для испытаний консистентных смазок в лаборатории Военно-морского флота. В результате усовершенствования этого стенда была создана установка (рис. 168) для высокотемпературных испытаний консистентных смазок, изготовляемых по спецификации AN-G-5a. Испытуемую смазку закладывают в шарикоподшипник № 204, приводимый во вращение со скоростью 10000 *об/мин*. Температура подшипника может быть установлена в 135, 150 или 165°. Эта установка работает так же, как и большинство других стендов для испытаний консистентных смазок при высоких температурах, в течение 20—22 час. После этого подшипники охлаждают до комнатной

температуры (обычно в течение 2 час.) и начинают следующий цикл испытания. Испытание продолжают до разрушения подшипника.

В исследовательской лаборатории Военно-морского флота проводились работы по созданию метода оценки качества высокотемпературных консистентных смазок. Результаты этих работ опубликованы в отчете лаборатории [59]. Смазочные материалы, предназначенные для применения при температурах до 150°, испытывали в подшипниках установки мотор — генератор *при скорости вращения от* 1640 до 1845 *об/мин*. В отчете приведены факторы, влияющие на результаты испытаний консистентных смазок, а также указано, что для оценки высокотемпературных свойств смазок целесообразны не стендовые испытания, а более простые лабораторные методы.

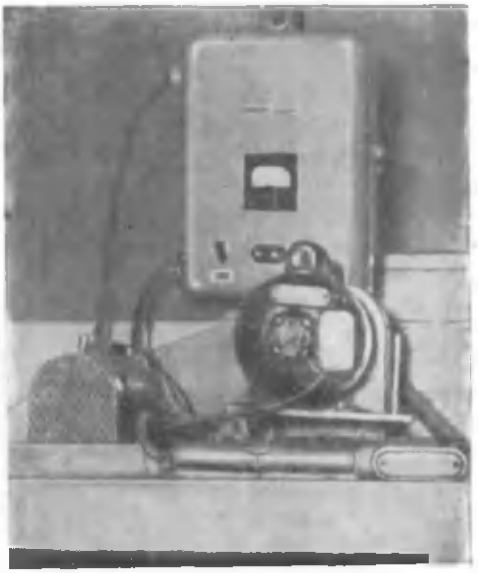


Рис. 167. Шарикоподшипниковый стенд General Electric.

Метод испытания высокотемпературных консистентных смазок был разработан Финном [25]. В этом случае смазку испытывают *при* 10 000 *об/мин* и 150°. Для устранения опасности фреттинг-коррозии вал, на котором укрепляются испытуемые подшипники, хромируют, однако это не всегда дает должные результаты. Согласно методике испытаний в подшипник при помощи *шпателя* вмазывают 3 *г* испытуемого смазочного материала (50%-ное заполнение). Подшипник, заполненный смазкой, приводится во вращение по и против часовой стрелки в течение 1 мин. в каждую сторону для равномерного распределения в нем смазки. Мотор установки и подогреватели включают одновременно. Один цикл испытания состоит из 24 час. работы и 2 час. отдыха. Испытание продолжают *до нарушения нормальной* работы стенда. Характер таких нарушений не всегда одинаков. Брофи и др. [8а] перечисляют следующие признаки, характеризующие нарушение нормальной работы установки для испытания смазочных материалов в подшипниках качения:

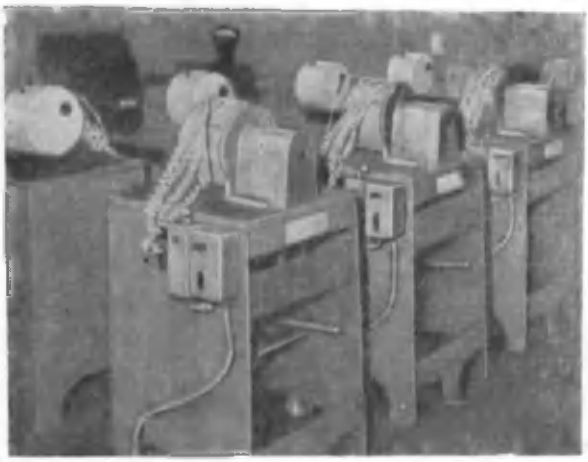


Рис. 168. Быстроходные высокотемпературные стенды для испытания шарикоподшипников.

1) увеличение шума;
2) увеличение вибрации;
3) быстрое повышение температуры подшипника;

4) резкое уменьшение инерционного выбега подшипника;
5) вытекание или затвердевание смазочного материала;
6) разрушение подшипника.

Позднее было установлено, что величина инерционного выбега подшипника связана обычно с износом его, но не с разрушением. Здесь уместно указать, что вследствие плохой воспроизводимости результатов стендовых испытаний смазок требуется проведение по крайней мере трех параллельных определений.

Прежде считали, что потеря работоспособности консистентных смазок при высокотемпературных стендовых испытаниях должна оцениваться по первым признакам нарушения нормальной работы испытуемых подшипников качения. В противовес этому Брофи и его сотрудники [8а] утверждают: «Критерии оценки работы подшипников и смазочных материалов при обычных температурах не применимы к испытаниям при высо-

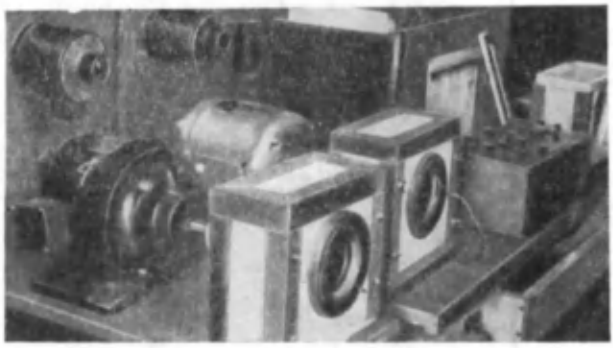


Рис. 169. Стенды для испытания консистентных смазок, допускающие визуальное наблюдение за состоянием смазки в подшипнике.

ких температурах». Так, нередко при высокотемпературных испытаниях возможно периодическое возникновение непормального шума. Иногда могут наблюдаться также «температурные вспышки» — кратковременные повышения температуры» [8а].

Весьма удобно использовать для испытаний консистентных смазок при высоких температурах стенд исследовательской лаборатории Военно-морского флота США [59], показанный на рис. 169. В этом стенде передняя стенка подшипникового блока оборудована окошком из стекла пирекс, через которое можно наблюдать за поведением испытуемой смазки в подшипниках при высоких температурах. Полученные на этом стенде результаты интересны для тех, кто проводит высокотемпературные испытания, и поэтому описываются ниже.

«При 50° в первые минуты испытания от 20 до 30% консистентной смазки выбрасывается из подшипника. Если температура наружной обоймы подшипника достигнет 150°, первоначальное распределение смазки в нем уже при первых оборотах значительно изменяется. До 80% консистентной смазки выбрасывается на края внутренней и наружной обойм подшипника. После примерно 16-часового испытания на обоймах и шариках остается лишь тонкий слой смазки. При продолжительном испытании смазка темнеет и твердеет. На поверхностях колец подшипников, прилегающих к беговым дорожкам, образуется тонкая лаковая пленка. Эти лакообразные отложения постепенно отслаиваются и разрушаются. На краях колец подшипника наблюдается образование твердых бугорков смазки. Скачкообразные внезапные изменения сопротивления вращению сухого подшипника, регистрируемые при помощи ваттметра, объясняются следующими обстоятельствами. Резкое увеличение сопротивления вращению и

соответственно температуры подшипника вызывает подтекание масла из твердых бугорков смазки. В некоторых случаях смазка подшипника улучшается за счет испарения летучих компонентов масла при значительном увеличении температуры и попадании этих паров на сухие трущиеся поверхности. Улучшение условий смазки трущихся поверхностей вызывает снижение температуры и сопротивлений вращению подшипника до их первоначальной величины. Одновременно прекращается выделение масла. Периодические нарушения нормальной работы подшипника наблюдаются обычно через 6—12 час. Постепенно «температурные вспышки» учащаются. При сокращении интервалов между нарушениями нормальной работы подшипника до 30 мин. происходит быстрое разрушение подшипника».

18. ХИМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ

Во многих случаях при длительном хранении подшипники качения, покрытые смазками, подвергаются коррозии. Мак Конвилл [46] исследовал консистентную смазку, извлеченную из механизма, хранившегося на складе в течение 4 лет. Содержание в смазке свободных кислот увеличилось до 5% (считая на олеиновую кислоту). Температура каплепадения снизилась со 140 до 65°. Цвет смазки изменился от светло-желтого до темно-коричневого. В смазке было обнаружено присутствие соединений железа.

С целью ускорения процесса старения Мак Конвилл наносил консистентные смазки на часовое стекло и выдерживал их при повышенной температуре на свету. Окисляющуюся смазку подвергали испытанию в подшипниках качения. По мнению Клемгарда [43, стр. 809—9], этот метод пригоден для предварительной оценки качества смазок. Однако он не получил широкого распространения.

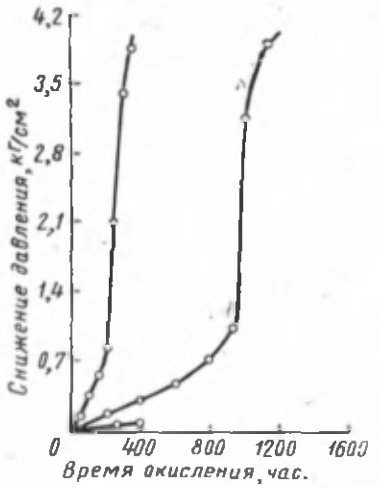


Рис. 170. Кинетика окисления смазок в бомбе прибора Норма-Гофман [30].

Райт и Миллс [74] разработали метод оценки химической стабильности консистентных смазок, известный как метод Норма-Гофман. В стандарте ASTM D-942-50 [77] он называется «Методом определения антиокислительной стабильности консистентных смазок в кислородной бомбе[1]».

Испытание смазок по этому методу проводят при 98,9°. Во время испытания измеряют падение давления кислорода в бомбе. В большинстве спецификаций на смазки предусмотрено, что снижение давления в течение 100 час. не должно превышать 0,35 *кГ/см²*. Некоторые исследователи рекомендуют определять зависимость падения давления в бомбе от времени. Три таких кривых представлены на рис. 170. Как видно, вначале кривая окисления идет достаточно полого, после чего наблюдается резкое ускорение снижения давления. Время до резкого перелома кривой соответствует индукционному периоду окисления. Некоторе исследователи используют величину индукционного периода в качестве основного критерия оценки стабильности смазок.

Метод ASTM D-942-50 не предназначается для непосредственной оценки эффективности консистентных смазок при консервации металличе-

[1] Соответствующий метод испытания смазок описан в ГОСТ 5734-53. *(Прим. ред.)*.

ских изделий. Можно, однако, указать примерное соотношение между индукционными периодами окисления смазок и сроком службы шарикоподшипников со стальными сепараторами, заполненных этими смазками [58].

Индукционный период, час.	50	150	500
Срок службы, лет	<1	2—3	>4

Гиссер и Мешков [30] установили, что результаты испытаний литиевых смазок типа AXS-637 по методу Норма-Гофман правильно характеризуют качество смазочных материалов в отношении их окисляемости в процессе хранения. Ими были использованы данные по трехлетней консервации контрольно-измерительных приборов и шарикоподшипников.

Для более полной оценки химической стабильности некоторые исследователи изменяют условия испытания смазок в кислородной бомбе. Так, Гиссер и сотрудники [30] проводили окисление смазок при 100, 85 и 70°. Результаты испытаний шести консистентных смазок при различных температурах были идентичными. В связи с тем, что литиевые смазки на силиконовых жидкостях или смесях силиконовых жидкостей и сложных диэфиров предназначаются для работы в диапазоне температур от 120 до 165°, Меркер и Цисман [53] окисляли их в бомбе при 150°.

Химическую стабильность консистентных смазок иногда дополнительно оценивают по изменению их кислотного числа и температуры каплепадения при окислении. Резкое изменение этих параметров свидетельствует об ухудшении качества смазки.

В некоторых случаях время испытания смазок в бомбе превышает 100 час. Так, в спецификации MIL-G-10924Am.2 на смазки для узлов трения артиллерийских орудий и автомобилей предусматривается, что падение давления в бомбе не должно превышать 0,35 *кГ/см*² за каждые 100 час. в течение 400-часового испытания.

Существуют варианты стандартного метода испытаний смазок на окисляемость, связанные с применением катализаторов. Катализаторы окисления вносят в смазку в виде тонкой металлической ленты или кусочков металла. Методика приготовления катализатора описывается в отчете Национального института консистентных смазок следующим образом: «Брусок металла опиливают при помощи драчевого напильника. Металлические опилки просеивают через сито 100—140 меш. Опилки, задержанные ситом, промывают 10-кратным (по весу) количеством петролейного эфира и высушивают под вакуумом на фильтровальной бумаге. Приготовленный таким образом катализатор хранят в чистой герметичной таре. При испытаниях 50 *г* консистентной смазки смешивают с 1,25 *г* металлических опилок. Как было установлено, при использовании в качестве катализатора фосфористой бронзы снижение давления в бомбе достигает за несколько часов 3,87 *кГ/см*².

Наиболее часто в качестве катализатора окисления смазок при их испытании по методу Норма-Гофман применяют медные пластинки, погружаемые в консистентную смазку перед началом окисления. Соответствующие испытания предусмотрены в нескольких государственных спецификациях (MIL-G-3278, MIL-G-7118, MIL-G-7187, MIL-G-10924 и MIL-G-15793). Подробное описание этого метода оценки химической стабильности смазок приведено в спецификации VV-L-791d, метод 530.9.1. Время испытания смазок на окисляемость в присутствии меди равняется обычно 20 час., а по методу, описанному в спецификации MIL-G-7187, — 24 часа.

В настоящее время предполагается стандартизация методов определения стабильности смазок к окислению в присутствии меди[1] и оценки

[1] Соответствующий метод оценки химической стабильности смазок в присутствии меди утвержден в США в качестве рекомендуемого стандарта ASTM D1402-56T. *(Прим. ред.)*.

влияния смазок на медь. Согласно федеральной спецификации MIL-G-10924Am.2 при испытании по этому методу смазка не должна разлагаться, а ее консистенция существенно изменяться. Не допускается также окрашивание смазки в зеленый или темно-коричневый цвет. Влияние смазок на медь рассмотрено ниже. Здесь же можно указать, что стабильность консистентных смазок в присутствии катализаторов зависит от химического состава меди и способа обработки поверхности медных пластинок. Медные пластинки полируют двумя методами: механическим и химическим.

По стандартному методу ASTM медные пластинки очищают стальными щетками, протирают бумагой и промывают лигроином. Государственная спецификация MIL-G-10924 предусматривает полировку пластинок наждачной бумагой. После полировки пластинки промывают в лигроине и бензоле, а затем высушивают на воздухе.

Для химической очистки медных пластинок применяют смесь серной и азотной кислот. В состав смеси входит 1 часть (по объему) серной кислоты удельного веса 1,84, 1 часть азотной кислоты удельного веса 1,42 и 2 части дистиллированной воды. Пластинки выдерживают в таком растворе после начала образования окиси азота в течение 15—20 сек., затем промывают в проточной воде (20 сек.) и погружают в раствор бихромата калия. Этот раствор готовят смешением 50 *г* бихромата калия с 20 *мл* серной кислоты и водой (до 1 *л*). После извлечения из раствора пластинки промывают дистиллированной водой до полного удаления следов кислоты и двухромовокислого калия, что определяют при помощи синей лакмусовой бумажки. Промытые пластинки обтирают фильтровальной бумагой и высушивают при 70° в течение 1—1,5 часа в термостате.

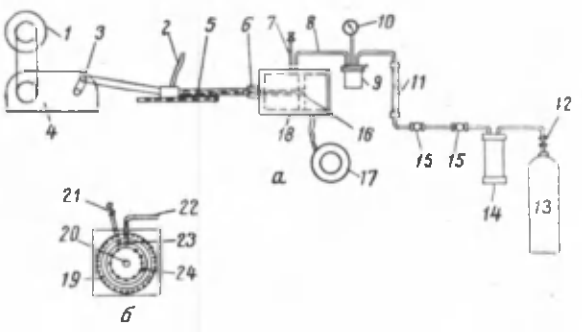


Рис. 171. Принципиальная схема прибора для динамического окисления смазок (*а*) и устройство поршня (*б*).

1 — мотор (1 *л. с.*, 1750 *об/мин*); *2*, *17* и *20* — термопары; *3* — кривошип; *4* — редуктор; *5* — крейцкопф; *6* — самоподжимной сальник; *7* — вентиляционная трубка; *8* — трубка для подачи кислорода; *9* и *14* — отстойники; *10* — манометр; *11* — ротаметр; *12* — кислородный редуктор; *13* — кислородный баллон; *15* — обратные клапаны; *16* — поршень; *18* — цилиндр с обмоткой из нихромовой проволоки; *19* — нихромовая проволока; *21* — вентиляционная трубка; *22* — к кислородному баллону; *23* — выточка в поршне под трубкой для ввода кислорода; *24* — 12 отверстий диаметром 1,5 *мм*, расположенных на расстоянии 12,5 *мм* от края поршня.

Химическая очистка пассивирует поверхность металла и делает ее более однородной, чем при механической обработке. Каких-либо указаний, касающихся изменения результатов оценки химической стабильности консистентных смазок при использовании механически и химически очищенных медных пластинок, нет.

Метод ASTM D-942-50 предназначен для оценки окисляемости консистентных смазок в статических условиях. Известны попытки разработать методы испытаний смазок применительно к условиям их окисляемости в узлах трения. Описанный Адамсом и Колледжменом [3] стенд был разработан для ускоренного окисления смазок. Навеска консистентной смазки (454 *г*) окисляется при быстрой прокачке ее через вращающийся с большой скоростью подшипник при температуре 175—205°. После окисления смазочный материал испытывают на подшипниковом стенде Военно-морского флота с целью определения изменений сопротивления смазки прокручиванию подшипников.

Прибор и метод для оценки окисляемости смазок в динамических условиях, описанные Кауфманом [40], позволяют ускорить процесс окисления смазок по сравнению с испытанием их в кислородной бомбе примерно в 10 раз. При проведении этого испытания консистентную смазку загружают в закрывающийся цилиндр. Смазка в цилиндре перемешивается перфорированным поршнем, подобно тому как это происходит в мешалке от пенетрометра. Можно полагать, что этот динамический метод имеет много общего с работой смазки в эксплуатационных условиях. Схема установки Кауфмана представлена на рис. 171.

Кауфман [41] рекомендует варьировать условия испытаний консистентных смазок. Обычно смазки испытывают в следующих условиях: температура 150°, давление кислорода 7 *кГ/см*^{2}, продолжительность испытания 8 час., число ходов поршня в минуту 49. Окисляемость смазки оценивают по повышению содержания свободных жирных кислот.

В заключение следует указать, что удовлетворительный метод оценки химической стабильности консистентных смазок в динамических условиях отсутствует.

19. КОЛЛОИДНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ

Для оценки коллоидной стабильности консистентных смазок предложены различные методы. Стандартный метод оценки коллоидной стабильности консистентных смазок отсутствует[1].

Гершель [34] предложил механически (под давлением груза) отпрессовывать масло из смазки, помещенной между двумя листами фильтровальной бумаги. Количество масла, отпрессованного из смазки, определяемое по уменьшению веса образца, служит мерой коллоидной стабильности смазки.

Позднее в ряде государственных спецификаций были описаны некоторые другие методы оценки коллоидной стабильности консистентных смазок. Чаще всего для этих целей применяют перфорированные конические сосуды. Навеску смазки помещают в такой конус, количество выделившегося из смазки масла определяют по уменьшению веса конуса после испытания. Джорджи опубликовал обзор методов оценки коллоидной стабильности консистентных смазок [28]. В отчете CRC [16] указывается, что «Метод конуса непригоден для оценки склонности консистентных смазок выделять масло как в процессе хранения, так и в эксплуатационных условиях». Несмотря на такую оценку, испытание по методу конуса продолжают широко применять для оценки качества смазок.

Ренер и Робинзон [63], отпрессовывая масло из смазок сжатым воздухом при помощи прибора, показанного на рис. 172, сумели доказать, что выделение масла из консистентных смазок происходит как под действием давления, так и в результате фильтрации. Для испытания они помещали образец смазки на пористую стеклянную пластинку с размерами пор от 5 до 10μ. Отпрессовывание масла из смазки происходит под давлением сжатого воздуха. Выделившееся масло стекает в бюретку.

Смит и его сотрудники [71] утверждают, что указанный выше метод не может быть использован для оценки стабильности консистентных смазок при хранении. В результате детального ознакомления с литературными данными и проверки предложенных методов оценки коллоидной стабильности консистентных смазок эти авторы рекомендуют использовать метод кратера, который описывается ими следующим образом: «Образец консистентной смазки помещают в 85-граммовую банку диаметром 55 *мм* и высотой 35 *мм*. В центре днища банки имеется отверстие диаметром 3,2 *мм*. В смазке вырезают ямку, имеющую форму конуса,

[1] В СССР для оценки коллоидной стабильности смазок используют методы описанные в ГОСТ 7142-54 и 2633-48. *(Прим. ред.).*

вершина которого совпадает с отверстием в дне банки, а основание — с верхним краем банки. Банку со смазкой закрепляют в штативе так, чтобы выделяющееся масло могло стекать в мерный цилиндр. Весь прибор помещают в термостат и выдерживают при температуре испытания в течение определенного времени. Потеря масла определяется по весу».

Испытание смазок по описанному методу проводят обычно при 55°. При повышении температуры до 65° во многих случаях смазка в банке оплывает, и выделяющееся масло перестает вытекать через отверстие в дне банки. В случае проведения испытания при 37,8° для сбора измеримых количеств масла необходимо значительно увеличить время испытания. Повышение температуры от 37,8 до 55° позволяет сократить время испытания примерно в 2 раза.

В спецификации VV-L-791d описан метод 32.1.1, предназначенный для оценки склонности консистентных смазок к выделению масла. По этому методу в конус из никелевой проволочной сетки 60 меш помещают 10 *г* испытуемой смазки. Конус со смазкой вешают над тарированным стаканчиком для сбора вытекающего масла. Поверхность консистентной смазки в конусе не должна иметь впадин, в которых может собираться выделяющееся масло. Стаканчик и конус со смазкой помещают в термостат, где выдерживают при температуре испытания в течение необходимого времени. Количество выделившегося при испытании масла определяют путем взвешивания стаканчика и выражают в процентах к весу испытуемого образца смазки.

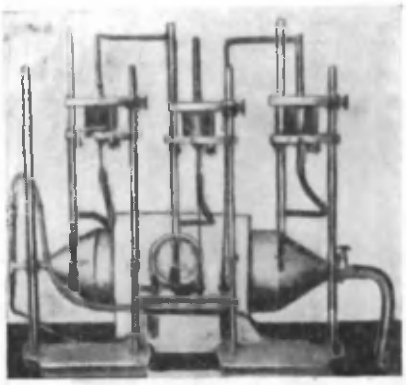


Рис. 172. Прибор для оценки коллоидной стабильности консистентных смазок.

Размер и форма сетчатого конуса могут варьироваться в известных пределах. Так, в спецификации AN-G-3a предусмотрено наличие у вершины конуса отверстия диаметром 1,016 *мм*. Выделяющееся масло свободно вытекает через это отверстие из конуса в стаканчик. В некоторых спецификациях (14-G-10 и O.S.1350) указывается, что конус должен быть изготовлен из медной хромированной сетки. Диаметр конуса 53,2 *мм*. Спецификацией AXS1169 предусматривается применение никелевого конуса диаметром 38 *мм* и высотой 32 *мм*. На поверхности конуса располагается 200 отверстий диаметром 1 *мм*.

По спецификации AN-G-3a образец смазки выдерживают в термостате при температуре 100° в течение 50 час. Спецификация AXS1169 предусматривает, что испытание смазки продолжается в течение 50 час. при температуре 70°.

В описании метода VV-L-791d, 32.1 указано, что он предназначается для оценки склонности смазок к отделению масла в статических условиях при повышенных температурах. Для оценки коллоидной стабильности консистентных смазок при хранении в бидонах и бочках Институтом нефти разработан метод 121/48. Образец смазки помещают в цилиндрический сосуд диаметром 45 *мм* и высотой 20,5 *мм*, в дно которого встроен конус из металлической сетки 60 меш. Угол при вершине конуса равен 140°. Сосуд с коническим сетчатым дном устанавливают на приемник для сбора выделяющегося из испытуемой смазки масла.

Перед началом испытания чашку заполняют испытуемой смазкой. При этом не допускается образования в толще смазки воздушных карманов. В процессе заполнения чашки небольшие порции смазки продавливают через ее сетчатое дно. Поверхность консистентной смазки подрезают

заподлицо с краями чашки, а избыток смазки, выдавленный через сетчатое дно, удаляют. На поверхность консистентной смазки помещают круглый диск весом 100 *г*. Диаметр диска 44 *мм* (на 1 *мм* меньше диаметра чашки). Прибор в сборе помещают в термостат, где выдерживают при температуре 25 или 40° в течение 7 дней. После окончания испытания количество выделившегося масла определяют взвешиванием приемника для масла.

Результаты оценки коллоидной стабильности консистентных смазок подтверждают в основном выводы Кармикаэла и Робинзона [14] о том, что отделение масла снижается при повышении содержания загустителя и вязкости масла. Повышение температуры обычно вызывает увеличение отделения масла.

Все перечисленные методы предназначены для оценки коллоидной стабильности консистентных смазок применительно к статическим условиям хранения. Выделение масла из смазок при их хранении в таре не всегда свидетельствует об их неудовлетворительной коллоидной стабильности в эксплуатационных условиях. По имеющимся сведениям [14], смазки, выделяющие в процессе применения небольшие количества масла, имеют лучшие эксплуатационные свойства, чем так называемые «сухие» смазки. Выделение из смазок в условиях эксплуатации больших количеств масла, как правило, связано с их плохой структурой.

При продавливании таких смазок по маслопроводам последние могут забиваться твердыми мыльными пробками, что препятствует подаче смазки к узлам трения. Использование коллоидно-нестабильных консистентных смазок может приводить к образованию отложений мыла на беговых дорожках подшипников качения, что будет затруднять качение шариков или роликов. Выделение масла из смазок в процессе эксплуатации ускоряется в случае попадания их в условия, облегчающие отпрессовывание или отфильтровывание масла из смазок.

20. ИСПАРЯЕМОСТЬ

Оценка испаряемости масла из консистентных смазок производится по стандартному методу ASTM D972-51T [1] [77], описанному также в государственной спецификации VV-L-791a, метод 35.1.

Этот метод заключается в продувке нагретого воздуха над поверхностью образца смазки, выдерживаемого при повышенной температуре в испарительной камере. Низкотемпературные консистентные смазки испытывают при 98,9°.

В других случаях температура испытания может быть повышена до 150°. Время испытания обычно составляет 22 часа.

Экспериментальные работы, в результате которых был создан стандартный метод оценки испаряемости смазок, описаны в отчете CRC [18].

Другими методами определения испаряемости смазок в настоящее время не пользуются, однако в прошлом они также находили применение. Так, в отчете CRC описан метод, согласно которому смазку вмазывают в луженые «монеты» диаметром 21,5 *мм* с углублением 7 *мм*. «Монеты» помещают в термостат, где выдерживают при температуре 60, 75 или 100° в течение 4 дней. Для определения количества масла, испарившегося из смазки, «монеты» ежедневно извлекают из термостата, охлаждают и взвешивают.

В некоторых государственных спецификациях (AXS1169) предусмотрено применение никелевого перфорированного конуса. Конус с 10 *г* консистентной смазки устанавливают в тарированный стаканчик и помещают на 50 час. в воздушный термостат, отрегулированный на 70°.

[1] В настоящее время в США утвержден уточненный метод определения испаряемости смазок D972-56, практически не отличающийся от метода D972-51. *(Прим. ред.).*

Испарение масла из смазки определяют весовым путем. Общий вид такого прибора показан на рис. 173. Этот прибор аналогичен описанному в методе D972-51T.

Определение испаряемости приобретает все большее значение в связи с применением смазок в широком диапазоне температур. Смазочные материалы, предназначенные для применения как при высоких, так и при низких температурах, должны иметь минимальную эффективную вязкость при отрицательных температурах и достаточно низкую испаряемость при высоких температурах. Большинство минеральных масел с низкой температурой застывания содержит легколетучие фракции, испаряющиеся уже при 100°. В связи с этим для производства смазок, работоспособных в широком диапазоне температур, часто используют синтетические смазочные жидкости.



Рис. 173. Алюминиевый нагреватель со стеклянной изоляцией для оценки испаряемости смазочных материалов.

21. ЛИПКОСТЬ

Прибор и метод для оценки адгезии консистентных смазок по отношению к металлу описаны Финлейсоном и Мак Карти [24]. Для этой цели применяют вогнутый диск диаметром 38 *мм*, стрелка сегмента (углубление) равна 2,4 *мм*. На диск с вогнутой стороны наносят 0,5 *г* консистентной смазки, закрепляют его на валу электромотора и при постоянной температуре в течение 7 мин. вращают со скоростью 1800 *об/мин*. Взвешивая диск до и после испытания, легко установить количество смазки, прилипшей к диску и не сброшенной с него центробежной силой.

22. ВОДОУПОРНОСТЬ

Метод оценки водоупорности смазок в ближайшее время намечен к опубликованию в качестве рекомендуемого стандарта ASTM[1]. Аналогичная методика включена в федеральную спецификацию VV-L-791d под названием метод 325.2. Водоупорность консистентных смазок по этому методу оценивают следующим образом. Шарикоподшипник, заполненный испытуемой смазкой, устанавливают в специальном кожухе и приводят во вращение со скоростью 600 *об/мин*. В корпус подшипника направляют струю воды, нагретой до 37,8 или 80°. Расход воды поддерживают 5 *мл/сек*. Взвешивая подшипник до и после испытания, а также зная его чистый вес, легко оценить вымываемость смазки.

Существуют и другие методы определения водоупорности консистентных смазок. Например, в спецификации MIL-G-3278 предусматривается испытание водоупорности консистентных смазок погружением их в воду. 0,5—1 *г* консистентной смазки помещают на конец стеклянной палочки и погружают последнюю на 10 сек. в кипящую воду (200 *мл*). Водоупорная смазка не должна вызывать помутнения воды. Не должно также происходить эмульгирования испытуемой консистентной смазки.

[1] Метод утвержден ASTM в качестве рекомендуемого в 1953 г.—ASTM D 1264-53T [77]. *(Прим. ред.)*.

Согласно требованиям, изложенным в спецификации MIL-G-16908, поглощение смазкой воды при ее испытании в приборе Военно-морского флота не должно превышать 50%. При испытании навеску смазки (20 *г*) помещают в плоскую металлическую чашку диаметром 70 *мм* и глубиной 38 *мм*. В эту же чашку порциями по 1 *мл* заливают воду. После введения очередной порции воды ее замешивают в смазку мешалкой, имеющей форму диска диаметром 19 *мм* и толщиной 6,4 *мм*, укрепленного на конце вала, вращающегося со скоростью 1200 *об/мин*. Если после двухминутного перемешивания в чашке не останется свободной воды, то приливают еще 1 *мл* воды и испытание повторяют. Добавление воды прекращают после того, как смазка перестанет поглощать воду при пятиминутном перемешивании.

В той же спецификации (MIL-G-16908) предусматривается дополнительное испытание водоупорности смазок. На стальную пластинку размером 76 × 152 × 3,2 *мм* намазывают слой консистентной смазки толщиной 6,4 *мм*. Пластинку погружают в стакан с 900 *мл* воды, имеющей температуру 25°. В течение часа воду в стакане перемешивают при помощи двухлопастной мешалки, наклоненной под углом 15° и вращающейся со скоростью 450—500 *об/мин*. Смазочные материалы при испытании не должны смываться водой с поверхности пластинки. Водоупорность смазки контролируется визуально по образованию масляного слоя на поверхности воды в стакане.

Согласно другой спецификации (MIL-G-10924) водоупорность консистентной смазки оценивают по изменению ее пенетрации при введении в смазку 10% воды. Смешение воды со смазкой производят в мешалке «Микс-Мастер». После этого смазку загружают в мешалку от пенетрометра и подвергают 100 000-кратному перемешиванию. Допускается изменение пенетрации смазки (размягчение) на 70 пунктов.

Как указывают Ренер и Кармикаэл [64], водоупорность смазок имеет большое значение. Некоторые смазки отличаются высокой водоупорностью и совершенно не смываются и не поглощают воду. Другие смазки способны поглощать значительные количества воды с образованием эмульсий типа вода в масле, однако их структура при этом сохраняется. Наконец, существуют консистентные смазки, легко поглощающие воду, структура которых при этом распадается.

Рассмотрение поведения различных смазок при работе в узлах трения в присутствии воды позволяет глубже понять значение оценки их водоупорности. Если мыльный загуститель легко растворим в воде, то при попадании в подшипник даже небольших количеств воды образуется эмульсия типа масло в воде, а консистентная смазка вымывается из подшипника. Подобные явления часто наблюдаются при применении натриевых консистентных смазок, приготовленных на маловязких маслах.

Другие консистентные смазки также могут поглощать воду с образованием эмульсий типа вода в масле. К ним относятся алюминиевые, бариевые, кальциевые, литиевые и натриевые смазки, приготовленные на высоковязких маслах. При образовании подобных эмульсий объем смазочного материала увеличивается, и смазка частично выдавливается из подшипника.

Количество воды, поглощаемое смазкой, зависит не только от ее состава, но и от интенсивности перемешивания с водой. Поэтому для оценки водоупорности консистентных смазок недостаточно знать их состав. Смазки на одном и том же мыльном загустителе могут иметь различную водоупорность, зависящую от принятого метода испытания.

23. ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА

При определении защитных свойств консистентных смазок необходимо учитывать, в контакте с какими металлами они применяются. Защитные консистентные смазки в первую очередь применяются для предот-

вращения ржавления черных металлов. Стандартный метод оценки защитных свойств смазок отсутствует[1], но в некоторых спецификациях предусматриваются методы оценки защитных свойств консистентных смазок. Отдельные смазки должны обладать защитными свойствами в присутствии морской воды, другие предназначены для применения в присутствии пресной воды. В связи с этим для оценки защитных свойств смазок разработаны различные методы.

Типичный метод оценки защитных свойств смазок, предназначенных для применения в контакте с морской водой, описан в спецификации MIL-G-16908. Для испытания используют стальные пластинки, которые шлифуют, а затем полируют наждачной бумагой. После промывки пластинок бензолом их поверхность при помощи марлевого тампона, пропитанного испытуемой консистентной смазкой, покрывают однородным тонким слоем смазки. Вес смазки, нанесенной на пластинку размером $25 \times 76 \times 3{,}2$ *мм*, не должен превышать 0,21 *г*. Приготовленные таким образом пластинки выдерживают 24 часа в атмосфере, не содержащей пыли. После этого их подвергают действию струи искусственно приготовленной морской воды, нагретой до 35°. При испытании пластинки устанавливают в деревянных штативах под углом 45° в специальной камере влажности. Искусственная морская вода содержит 11 *г* хлористого магния, 1,2 *г* хлористого кальция, 4 *г* сульфата натрия и 25 *г* хлористого натрия на 1 *л* раствора. При ее приготовлении применяют химически чистые реагенты.

Испытание проводят параллельно на трех пластинках. Смазка считается выдержавшей испытание, если на пластинках будут отсутствовать признаки коррозии. Следы коррозии на расстоянии до 3,2 *мм* от краев пластинки не принимают во внимание. В некоторых специальных случаях продолжительность испытания, а также температура или концентрация солевого раствора могут быть изменены.

Для оценки антикоррозионных свойств смазок используют камеры влажности. Соответствующий метод испытания описан в спецификации MIL-G-4343. Примерно такая же методика была использована Бюргером и сотрудниками [13]. При этом испытании применяют новые семи- или восьмишариковые подшипники № 204. Заводское антикоррозионное покрытие удаляют с поверхности подшипника при помощи нефтяных растворителей. Затем подшипники для удаления нефтяного растворителя дважды обрабатывают кипящим изопропиловым спиртом и высушивают в струе чистого сухого воздуха. К подготовленным таким образом подшипникам разрешается дотрагиваться только чистыми щипцами.

Перед нанесением консистентной смазки каждый подшипник взвешивают с точностью до 0,1 *г*. Смазочный материал набивают в подшипник рукой или шпателем. Смазку проталкивают с одной стороны подшипника до тех пор, пока весь подшипник не будет покрыт слоем смазки. При ручной набивке подшипника необходимо принимать меры предосторожности для предотвращения загрязнения подшипника потом. После набивки подшипника приблизительно тремя граммами смазки его в течение 2 мин. приводят во вращение со скоростью 1750 *об/мин*. Выдавившуюся смазку удаляют, пока в подшипнике не останется примерно 0,1 *г* смазки. Затем подшипник для равномерного распределения в нем смазки вновь приводят во вращение. Подготовленный таким образом подшипник обмазывают снаружи тонким слоем смазки, выдавившейся из него при его повторном проворачивании.

Одновременно испытывают два подготовленных таким образом подшипника. Их подвешивают на стеклянных крючках в камере влажности, относительная влажность в которой составляет $95 \pm 2\%$ при температуре

---

[1] В СССР для оценки защитных свойств смазок используют метод, описанный в ГОСТ 4699-53 *(Прим. ред.)*.

37,8° ±0,5°. Время испытания 28 дней. При еженедельном осмотре подшипников фиксируют появление на них следов коррозии. Помимо визуального наблюдения, после окончания испытания проверяют легкость вращения подшипников, очищенных от смазки. При проворачивании от руки прокорродировавших подшипников ощущается неравномерность их вращения.

24. АНТИКОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА

Стандартных методов оценки антикоррозионных свойств консистентных смазок по отношению к металлам нет[1]. Нефтяным институтом разработан для этих целей временный метод IP 112/48. В федеральной спецификации VV-L-791d описан метод 530.4.2, предназначенный для определения антикоррозионных свойств консистентных смазок и полужидких смазочных материалов при комнатной температуре, и метод 530.9.1 для определения антикоррозионных свойств консистентных смазок по отношению к меди.

По методу Нефтяного института для испытания смазок используют медные пластинки, что не исключает, однако, возможности применения других металлов. При проведении испытания полированную медную пластинку погружают в консистентную смазку. Стаканчик со смазкой помещают в термостат. Температура и продолжительность испытания не регламентированы, однако указывается, что температура испытания должна быть не менее чем на 20° ниже температуры плавления испытуемой смазки. Смазка считается не выдержавшей испытания, если на поверхности медной пластинки будут обнаружены язвенная или точечная коррозия, а также черные или серые пятна.

Согласно методу 530.4.2, описанному в государственной спецификации, для испытания смазок используют полированные медные пластинки размером 25 × 25 *мм*. Медную пластинку, покрытую тонким слоем консистентной смазки, помещают на часовое стекло и выдерживают при комнатной температуре в течение 24 час. После этого пластинку промывают в бензоле и осматривают невооруженным глазом. Появление на поверхности пластинки коричневых пятен свидетельствует о коррозионной агрессивности смазки по отношению к меди. Окрашивание слоя смазки в зеленый цвет также свидетельствует о ее плохих антикоррозионных свойствах.

В методе 530.9.1 предусмотрено применение полированных медных пластинок. Их погружают в пробирку со смазочным материалом таким образом, чтобы толщина слоя смазки над пластинкой равнялась примерно 50 *мм*. Пробирку помещают в термостат, отрегулированный на 100°, где выдерживают в течение необходимого времени. После окончания испытания пластинку промывают бензолом. При осмотре поверхности пластинки фиксируют следы точечной или язвенной коррозии и появление цветных пятен. Время испытания обычно равно 24 час. В большинстве спецификаций на смазки (MIL-G-7187 и др.) указывается, что появление слабых коричневых пятен не служит браковочным признаком.

25. ФРЕТТИНГ-КОРРОЗИЯ

Стандартные методы, оценивающие способность консистентных смазок предотвращать фреттинг-коррозию, отсутствуют. Ренер и Армстронг [67] указывают, что многие исследователи применяют для этих целей различные модификации машины трения фирмы Fafnir Bearing Company.

---

[1] В СССР для оценки антикоррозионных свойств смазок используют методы, описанные в ГОСТ 1037-41 и 5757-51. В США для оценки влияния смазок на медь утвержден стандарт ASTM D1261-55 *(Прим. ред.)*.

При работе этой установки, описанной Мортоном и Патерсоном [55], внешняя обойма подшипника качения приводится в колебательное движение. Угол поворота обоймы, радиальная и осевая нагрузки на подшипник могут изменяться в достаточно широких пределах, что позволяет моделировать условия эксплуатации испытуемых подшипников. В работе Ренера и Армстронга [67] описаны изменения конструкции этой машины трения, а также методика испытания на ней смазок. Величина износа подшипников оценивается весовым способом.

Годфрей [31] вызывал фреттинг-коррозию путем вибрации шара, установленного на плоской металлической поверхности. Частота вибрации изменялась от 60 до 1 цикла в секунду и менее, амплитуда равнялась 0,025 *мм* и нагрузка — 90 *г*. При этих испытаниях металлические поверхности не смазывали. Указания о возможности использования этого прибора для оценки качества консистентных смазок отсутствуют.

26. ПРОТИВОЗАДИРНЫЕ СВОЙСТВА

Стандартные методы оценки противозадирных свойств или прочности смазочной пленки консистентных смазок не разработаны. Обычно для испытания консистентных смазок используют приборы, сконструированные для определения противозадирных свойств жидких смазочных материалов. Конструкция некоторых машин трения и возможность их использования для испытаний консистентных смазок рассмотрены ниже.

В спецификациях на консистентные смазки часто предусматривается проведение их испытаний на машине трения Тимкен. В этой машине вращающееся закаленное стальное кольцо прижимается к неподвижному стальному блоку. Скорость вращения кольца можно изменять. В большинстве случаев испытания смазок проводят при скорости вращения 800 *об/мин*. Силу сжатия кольца и блока регулируют изменением веса гирь, подвешиваемых на конец нагрузочного рычага. Для определения удельной нагрузки измеряют площадь пятна износа на блоке. Часто вместо удельного давления указывают вес гирь, подвешиваемых к нагрузочному рычагу.

Машина Тимкена предназначена для оценки качества жидких смазочных материалов. При испытании консистентные смазки должны подаваться к трущимся поверхностям при помощи солидолонагнетателя. В некоторых лабораториях сверху машины трения устанавливают специальные бачки, откуда консистентная смазка подается к трущимся деталям под давлением. Время испытания смазки на машине Тимкена обычно составляет 10 мин. Солидолонагнетатель должен обеспечивать подвод испытуемой смазки в течение всего испытания. Машина Тимкена оборудована подогревателем. В случае испытаний консистентных смазок регулирование температуры невозможно. Для измерения площади пятна износа, образующегося на блоке, применяют микроскоп Бринелля. К машине прилагается номограмма для определения по площади пятна износа удельных давлений.

Общий вид четырехшариковой машины трения показан на рис. 174. Узел трения в этой машине представляет собой пирамиду из четырех шаров. Три нижних шара, расположенные в одной плоскости, неподвижны. Четвертый шар, лежащий между ними и находящийся в контакте с каждым из нижних, приводится во вращение со скоростью 1800 *об/мин* от шпинделя машины. При испытании все шары покрывают слоем испытуемой смазки. Верхний шар прижимается к нижним при навешивании на рычаг машины соответствующих грузов.

Противозадирные свойства низкотемпературных консистентных смазок, изготовляемых по спецификации AN-G-10, оценивают по индексам давления и износу шаров. Индекс давления и величину износа шаров

определяют расчетным путем на основании графика зависимости износ — нагрузка, получаемого при испытаниях смазок на четырехшариковой машине трения. Подробное описание метода испытания смазок, а также вычисления индекса давления и износа приведены в спецификации AN-G-10 и в федеральной спецификации VV-L-791d, метод 650.2.

Спецификация AN-G-10 в настоящее время заменена спецификацией MIL-G-7118, согласно которой для оценки противозадирных свойств консистентных смазок используется «средняя нагрузка по Герцу». Этот показатель также определяют при испытании смазок на четырехшариковой машине трения. Аналогичный метод описан в спецификации VV-L-791d, метод 650.3 и в работе Насона [56].



Рис. 174. Четырехшариковая машина трения для оценки противозадирных свойств смазочных материалов.

При определении «средней нагрузки по Герцу» проводят 20 замеров экспериментальных точек на кривой нагрузка — износ при последовательно возрастающих нагрузках на шары. Интервал между нагрузками составляет примерно 12%. Верхняя граница нагрузок определяется началом сваривания шаров, что соответствует двадцать первому замеру. Среднее арифметическое из экспериментальных корректированных нагрузок и представляет собой «среднюю нагрузку по Герцу».

Насон [56] проводил испытания смазок, начиная от нагрузки 40 *кГ*. Это объясняется тем, что заедания шаров при испытании противозадирных свойств смазочных материалов при более низких нагрузках обычно не наблюдается. После 10-секундного испытания измеряют пятна износа, образующиеся на нижних шарах. Испытание при все возрастающих нагрузках продолжают до тех пор, пока не произойдет сваривания шаров. При этой нагрузке проводят два параллельных испытания. Если сваривание шаров при проведении контрольных испытаний не повторится, нагрузку на шары вновь повышают. Если нагрузка, вызывающая сваривание шаров, не превышает 316 *кГ*, проводят дополнительные испытания смазки при нагрузках ниже 40 *кГ* таким образом, чтобы получить 20 экспериментальных точек для построения кривой нагрузка—износ.

После проведения очередного испытания при помощи измерительного микроскопа определяют средний диаметр пятен износа на трех нижних шарах. По уравнению Герца нетрудно подсчитать величину и модуль смятия шаров, соответствующие нагрузке испытания (см. рис. 3 в работе Насона [56]). Делением модуля на средний диаметр пятна износа определяют корректированную нагрузку. Для вычисления «средней нагрузки по Герцу» достаточно разделить сумму корректированных нагрузок на 20.

Последний метод обработки результатов испытаний на четырехшариковой машине трения, т. е. определение «средней нагрузки по Герцу», постепенно вытесняет другие — определение индексов давления и величины износа шаров.

Созданная для оценки противозадирных свойств жидких смазочных материалов машина трения Алмен в прошлом применялась и для испытания консистентных смазок. Узел трения машины состоит из стального вала, зажатого между разъемными вкладышами. Нагрузку на вращающийся вал создают при помощи специального гидравлического устройства. Вал и вкладыши располагают в горизонтальном резервуаре, в который заливают примерно 25 *мл* испытуемого смазочного материала. Вал через кулачковую муфту приводят во вращение со скоростью 600 *об/мин*. Удельные нагрузки на трущихся поверхностях достигают 70 *кг/см*^{2}. При испытании вал приводится во вращение, причем в первые 30 сек. нагрузка к валу не прилагается. По истечении 30 сек. нагрузку через каждые 10 сек. повышают на 0,9 *кГ* до начала заедания, но не выше чем до 13,6 *кг*. Заедание обычно сопровождается поломкой вала непосредственно около кулачковой муфты.

Машина трения Фалекс, также сконструированная для испытания жидких смазочных материалов, иногда применяется для определения прочности смазочной пленки консистентных смазок. Эта машина описана в работе Риана [68]. Узел трения машины Фалекс представляет собой стальной вал, вращающийся со скоростью 290 *об/мин* между двумя стальными плашками, имеющими V-образную форму. Вал машины трения соединен с приводом при помощи бронзовой шпильки, которая разрушается при возрастании трения между валом и плашками. Нагрузку на узел трения создают при помощи специального нагрузочного приспособления, оборудованного храповиком. Прибор, служащий для измерения нагрузки, градуируют в единицах нагрузки, отнесенных к поверхности трения.

27. ПРОТИВОИЗНОСНЫЕ СВОЙСТВА

Стандартные методы оценки противоизносных свойств консистентных смазок не разработаны. В лаборатории Военно-морского флота США создан шестеренчатый прибор для испытания противоизносных свойств некоторых консистентных смазок.

Нинос [57] также описывает шестеренчатый стенд для оценки противоизносных свойств смазочных материалов и методику испытания на нем смазок. Стенд оборудован бронзовыми и стальными шестернями диаметром около 12,7 *мм*. Возвратно-вращательное движение шестерен обеспечивается при помощи кривошипа, связанного с мотором через коробку перемены передач. При испытании шестерни нагружают постоянно действующим крутящим моментом.

Методика испытания заключается в следующем. Взвешенные шестерни смазывают примерно 1 *г* испытуемой консистентной смазки, устанавливают на стенде и сообщают им колебательное движение с заданной скоростью. После определенного числа колебательных циклов шестерни промывают, высушивают и взвешивают, определяя их износ, относимый к тысяче циклов.

Прибор и методика испытаний, описанные в армейской спецификации и работе Ниноса [57], несколько различаются между собой. В частности, крутящий момент, прилагаемый к шестерням, в первом случае равен 5,75 или 11,5 *кГсм*; в работе Ниноса он равен 8 *кГсм*. В то время как в спецификации указывается, что амплитуда колебаний составляет 80 *мм при 50 циклах в минуту*, *Нинос увеличил амплитуду до* 100 *мм при* 40 циклах в минуту.

В первом случае испытание смазок проводят в течение 1500 циклов (для выбраковки дефектных шестерен) при крутящем моменте 5,75 *кГсм* и вторично в течение 6000 циклов при той же нагрузке. После этого определяют уменьшение веса шестерен, вновь смазывают их испытуемой смазкой и испытывают в течение 3000 циклов при крутящем моменте

11,5 *кГсм*. Весовые потери вычисляют отдельно для каждой величины крутящего момента. Нинос проводил испытания смазок в течение 17 000 циклов или до поломки шестерен.

Следует отметить, что только что описанные стенд и методика испытаний предназначены для определения износов шестерен в паре бронза — сталь. Нинос [57] считал, что этот стенд может быть использован для оценки смазочных материалов на шестернях и из других металлов. Кроме того, он пригоден для определения эффективности противоизносных присадок к консистентным смазкам.

С целью оценки противоизносных свойств консистентных смазок могут применяться и другие установки. Так, например, можно использовать машину трения Фалекс, описанную выше. Противоизносные свойства консистентных смазок оценивают по износу вкладышей при различных нагрузках. Величина износа вкладышей регистрируется при помощи специального рычажного механизма через определенные промежутки времени.

Колебательная машина трения, описанная Хендриксом и Смитом [33], позволяет исследовать износ подшипников скольжения при работе на различных смазочных материалах.

В будущем для испытания противоизносных свойств консистентных смазок, по всей вероятности, будет использоваться метод меченых атомов. Износ деталей подшипника, помеченных радиоактивными изотопами, оценивают по увеличению радиоактивности смазочного материала после окончания испытания. Подобные методы весьма эффективно используются для исследования противоизносных свойств жидких смазочных материалов.

28. МЕХАНИЧЕСКИЕ ПРИМЕСИ [1]

Метод 300.5.1, описанный в государственной спецификации VV-L-791d, предназначен для определения содержания механических примесей в консистентных смазках. Методика испытания описана как в указанной выше спецификации, так и в отчете CRC [17].

При определении содержания механических примесей по упомянутому методу при помощи микроскопа (увеличение в 60 раз) подсчитывают число и размер твердых частиц, содержащихся в определенном объеме консистентной смазки. При подсчете отдельно фиксируют содержание частиц с размерами 25—75, 75—125 и более 125 μ. В спецификациях на консистентные смазки оговаривается максимально допустимое число твердых частиц данного размера в 1 $см^3$ смазки.

В заключение уместно указать, что подкомитет комитета D-2 ASTM, занимающийся разработкой более совершенных методов определения содержания механических примесей в консистентных смазках, рекомендует применять вместо термина «загрязнения» термин «вредные примеси». Для определения характера твердых частиц предлагают намазывать смазку на поверхность пластичных материалов. При трении куска пластичного материала по чистой поверхности такого же образца пластмассы на ней образуются царапины, по количеству, глубине и форме которых можно судить о концентрации и природе твердых частиц, содержащихся в консистентных смазках[2].

29. СТЕНДОВЫЕ ИСПЫТАНИЯ

Большинство крупных лабораторий, работающих в области производства или применения консистентных смазок, использует стенды для испы-

[1] В СССР для определения содержания в смазках механических примесей используют методы, описанные в ГОСТ 6479-53 и 1036-50 *(Прим. ред.)*.

[2] Соответствующий метод оценки наличия в смазках твердых частиц утвержден в США в качестве рекомендуемого стандарта ASTM-D-1404-56T *(Прим. ред.)*.

таний новых сортов смазок. Достаточно широко используются стенды и на предприятиях подшипниковой промышленности. Ниже рассмотрены конструкции некоторых стендов и методы испытаний на них консистентных смазок.

Для испытания консистентных смазок широко используются стенды, моделирующие ступицу колеса автомобиля. Один из них, предназначенный для оценки склонности смазок к вытеканию из узлов трения, описан на стр. 612. При испытании на этом стенде смазку закладывают в ненагруженный подшипник, который приводится во вращение в течение определенного времени.

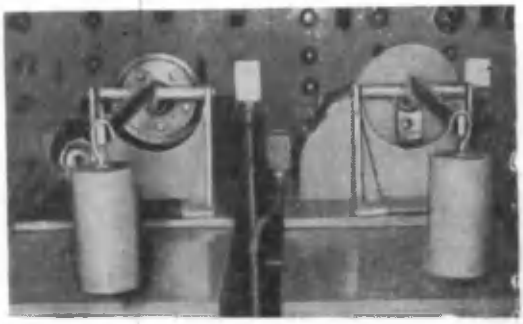


Рис. 175. Стенд для испытания смазок в подшипниках ступиц колес автомобилей.

В некоторых случаях смазки испытывают в подшипниках под нагрузкой. Такие стенды (один из них показан на рис. 175) применяют для оценки противоизносных свойств консистентных смазок. Спроул [72] описывает стенд для оценки консистентных смазок, в котором осевая нагрузка на внутреннюю обойму создавалась при помощи груза и системы рычагов. Так как стенд был оборудован коническими роликовыми подшипниками, при осевой нагрузке на подшипник возникает радиальная нагрузка. Мартином [50], а позже Коббом [15] была впервые предложена конструкция стенда для испытания смазок, позволяющая проводить испытания герметизированных подшипников качения. На этом стенде можно испытывать подшипники внутренним диаметром от 10 до 35 *мм* при различных нагрузках, скоростях вращения от 360 до 10 000 *об/мин* и при температурах до 150°. Стенд состоит из 12—16 секций, в каждой секции устанавливают четыре испытуемых подшипника. На основании испытаний смазок на стенде можно предсказать срок службы консистентных смазок, который может достигать нескольких лет.



Рис. 176. Установки для стендовых испытаний консистентных смазок.

Слева — стенд для испытания консистентных смазок в подшипниках ступиц автомобилей при ударных нагрузках; в центре — стенд для испытания роликовых подшипников при высоких нагрузках; справа — стенд для испытания брикетных железнодорожных консистентных смазок.

К специальным стендам относятся установки, используемые для испытания брикетных консистентных смазок. При испытаниях определяют расход смазки на данном эксплуатационном режиме. Спроул опубликовал [72] описание одного из таких стендов. Стальной вал диаметром 203 *мм* и длиной 356 *мм* опирается на два подшипника качения. Снизу к валу при помощи груза и системы рычагов прижимается бронзовый полуподшипник. Скорость вращения вала и температура испытания могут изменяться в достаточно широких пределах. Общий вид стенда показан на рис. 176.

Смит [70] разработал оригинальную конструкцию стенда для испытания брикетных консистентных смазок. Основной частью стенда является полый вращающийся цилиндрический барабан. Испытуемые брикеты смазки, а также нож, соскабливающий смазку, прижимаются к поверхности барабана.

Помимо описанных выше, для испытания консистентных смазок используется большое количество других стендов. Так, Ренер и сотрудники [65] для испытания смазочных материалов использовали стенд, позволяющий оценивать противоизносные свойства и расход испытуемых смазок. Подшипниковый стенд, показанный на рис. 177, может быть использован для определения сопротивлений при запуске и вращении подшипника, а также для оценки сопротивления сбросу смазки с вращающихся деталей при различных нагрузках, скоростях и температурах.

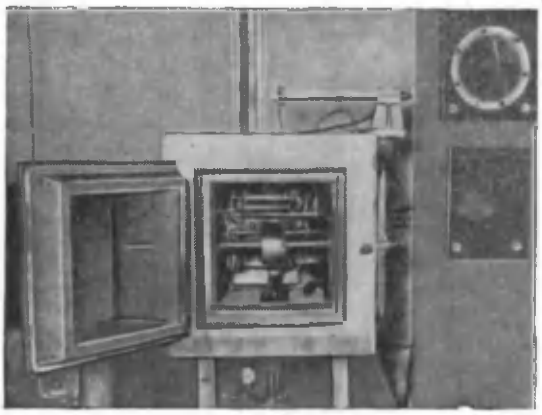


Рис. 177. Стенд для испытания консистентных смазок.

Видны нагревательные и охлаждающие змеевики; корпус подшипника, укрепленный на ведущем валу; нагрузочный рычаг; гидравлическое устройство для создания нагрузки; месдоза для замера сопротивления вращению.

Для оценки работоспособности смазок в напряженных условиях эксплуатации могут быть использованы специальные стенды. Например, на рис. 178 показан стенд, предназначенный для испытания смазок при скоростях порядка 36 000 *об/мин*.

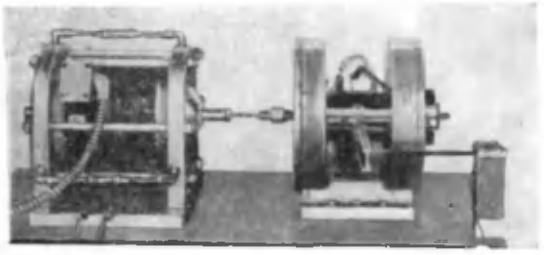


Рис. 178. Стенд для испытания консистентных смазок при скоростях вращения до 36 000 *об/мин*.

Видны: электромотор 7 *л. с.*, 36 000 *об/мин* и стенд, оборудованный термостатирующим устройством и приспособлениями для замера крутящего момента.

30. СПЕЦИАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ

Иногда для оценки консистентных смазок используют специальные методы, отличные от рассмотренных выше. Некоторые из таких методов кратко рассмотрены в этом разделе. В ряде лабораторий определяют диэлектрические постоянные консистентных смазок. Для этой цели, по-видимому, может быть использован метод, разработанный Сейджем [69] применительно к жидким смазочным материалам. Важнейшая цель измерения электропроводности смазок заключается в определении присутствия в них примесей металлов. Метод измерения электропроводности может быть использован также для определения наличия или отсутствия смазочной пленки между трущимися металлическими поверхностями.

Метод определения способности приборных консистентных смазок удерживать пыль был разработан Мешковым и Уолкером [54]. Испытуемую консистентную смазку наносят на плоские квадратные стальные, бронзовые и алюминиевые пластинки. Пластинки, покрытые слоем смазки, выдерживают в течение 1 мин. в пылевой камере. Запыленные пластинки переворачивают и укрепляют на штативе. После этого на них с высоты

40 *см* бросают стальной шар весом 0,9 *кг* для стряхивания свободно лежащей на поверхности смазки пыли. Количество пыли, удерживаемой смазкой, определяют по изменению веса пластинки после испытания. Как было установлено при проведении испытаний, различные консистентные смазки не отличаются друг от друга по запыляемости.

Бонди и сотрудники [8] указывают, что для оценки качества консистентных смазок не всегда необходимо дорогостоящее лабораторное оборудование. Так, например, для оценки изменения консистенции смазок при повышении температуры они предлагают наносить консистентную смазку слоем 6,4 *мм* на внутреннюю стенку стакана емкостью 600 *мл*. При нагреве стакана определяют температуру начала стекания смазки по его стенке. Одновременно фиксируют выделение из смазки масла. Для определения стабильности при хранении консистентные смазки набивают в подшипники качения, выдерживаемые при различных температурах. Через определенные промежутки времени проверяют легкость проворачивания подшипников. Существенный интерес представляют также наблюдения за изменением внешнего вида консистентных смазок при хранении их в мелкой таре.

ЛИТЕРАТУРА

1. Adams E. W. Inst. Spokesman, 9, No. 10, 1, 1946.
2. Adams Robert C. and Patten Harrison E. ASTM Proc., 41, 1095—1104, 1941.
3. Adams Robert C. and Collegman Sidney M. Inst. Spokesman, 11, No. 2, 4, 1947.
4. Anon. Lubrication (Scientific-England), 3, No. 4, 31, 1951.
5. Bearing Engineers Commitee-The Anti-Friction Bearing Manufacturers Association, 60 East 42nd St. New York.
6. Beerbower A., Sproule L. W., Patberg J. B. and Zimmer J. C. Inst. Spokesman, 6, No. 8, No. 9, 1942, No. 10, No. 11, 1943.
7. Birdsall D. H. and Hotten B. W. Anal. Chem., 24, 892-4, 1952.
8. Bondi A., Cravath A. M., Moore R. J. and Peterson W. H. Inst. Spokesman, 13, No. 12, 12—18, 1950.
8a. Brophy J. E., Larson J., Singleterry C. R. and Zisman W. A. NRL Report 3971, may 28, 1952.
9. Brown John A., Hudson Charles N. and Loring Lewis D. Inst. Spokesman, 15, No. 11, 8—17, 1952.
10. Brunstrum L. C., Adams E. W. and Ziegler E. E. Inst. Spokesman, 9, No. 3, No. 4, 1945.
11. Brunstrum L. C. ASTM Bull., 154, 66—7, 1948.
12. Brunstrum L. C. and Steinbruch Robert. Inst. Spokesman, 13, No. 8, 10, 1949.
13. Burger R. J., Rubin B. and Glass E. M. Lubrication Eng., 8, 21, 1952.
14. Carmichael E. S. and Robinson R. C. Mech. Eng., 72, 137—141, 1950.
15. Cobb Leland D. Lubrication Eng., 8, 120—4, 1952.
16. Coordinating Research Council Report, Project No. CLLG-10-43, jan. 26, 1944.
17. Ibid., Project No. CLLG-14-43, feb. 2, 1944.
18. Ibid., Project No. CLLG-21-43, may 1, 1945.
19. Ibid., Project No. CLLG-20-43, Febr. 1946.
20. Ellis E. C. Lubrication (Scientifrec-England), 5, No. 2, 11, 1953.
21. Ellis S. G., Can. J. Research, A25, 119—123, 1947.
22. Farrington B. B. and Birdsall D. H. Inst. Spokesman, 11, No. 1, 4—5, 8—10, 1947.
23. Farrington Bruce B. Ann. N. Y. Acad. Sci. (Art 4), 53, 979, 1951.
24. Finlayson C. Malcolm and McCarthy P. R. Inst. Spokesman, 14, No. 2, 13, 1950.
25. Finn W. J. Inst. Spokesman, 14, No. 9, 7, 1950.
26. Georgi Carl. Inst. Spokesman, 5, No. 6, 1, 1941.
27. Georgi Carl W. Inst. Spokesman, 7, No. 5, 1, 1943.
28. Ibid., Inst. Spokesman, 7, No. 6, 2, 1943.
29. *Ibid.*, ASTM Bull., 149, 44—8, 1947.
30. Gisser H. and Meshkov F. L., ASTM Bull., 140, 57—62, 1946.
31. Godfrey Douglas. NACA Tech. Note 2039, feb. 1950.
32. Hain George M. Inst. Spokesman, 11, No. 6, 8, 1947.

33. Hendricks H. L. and Smith J. D. Inst. Spokesman, 14, No. 10, 7, 1951.
34. Herschell W. H. Proc. ASTM, 33, 343—7, 1933.
35. Hotten B. W. and Kibler G. M. Anal. Chem., 22, 1574—5, 1950.
36. Hotten B. W. and Farrington B. B. ASTM Bull., 189, 53—5, 1953.
37. Kaufman Gus. Natl. Petrole um News, 30, R-502, 1938.
38. Kaufman Gus., Finn W. J. and Harrington R. F. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 2, 108—10, 1939.
39. Kaufman Gus. Inst. Spokesman, 5, No. 12, 1—3, 1942.
40. Ibid., Lubrication Eng., 3, 58, 1947, Inst. Spokesman, 11, No. 5, 12, 1947.
41. Ibid., Private com., Sept. 26, 1951.
42. Kaufman Gus, Prendergast W. A. and Strohecker R. F. Inst. Spokesman, 12, No. 8, 1948.
43. Klemgard E. N. Lubricating Greases: Their Manufacture and Use, New York Reinhold Publishing Corp., 1937.
44. Knopf C. L. «The Value and Use of the ASTM Plastic Cone», Sinclair Refining Co., Harvey, Ill, feb. 14, 1949.
45. Levin Harry and Schlagel Charles J. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 13, 295—7, 1941.
46. McConville H. A. Private com. apr. 19, 1935.
47. McFarlane R. P. Inst. Spokesman 6, No. 12, 1—4, 5, 1943.
48. McKee S. A. J. Research NBS, 46, No. 18 RP 2170, 1951; Petroleum Processing 6, 287, 1951.
49. McLennan L. W. and Smith G. H., ASTM Bull., 152, 71, 1948.
50. Martin Harry D. Inst. Spokesman, 16, No. 7, 10, 1950.
51. Marusov. Inst. Spokesman, 15, No. 5, 8, 1951.
52. Maxwell Thomas A. Inst. Spokesman, 6, No. 8, 1942.
53. Merker R. L. and Zisman W. A. Ind. Eng. Chem., 41, 2546, 1949.
54. Meshkov F. L. and Walker, june, Fire Control Eng. Report No. 1083, U. S. Frankford Arsenal, febr. 1946.
55. Morton Hudson T. and Patterson Francis G. Inst. Spokesman, 12, No. 5, 8, 1948.
56. Nason D. K. Inst. Spokesman, 15, No. 12, 22, 1952.
57. Ninos N. J. Inst. Spokesman, 15, No. 3, 8, 1951.
58. NLGI Tech. Bull. No. 6, 17, jan. 1946.
59. NRL Report 3971, may 28, 1952.
60. Piggott R. J. S. Inst. Spokesman, 11, No. 9, 4—10, 1947.
61. Potter R. A. and McLennan L. W. Inst. Spokesman, 13, No. 9, 16, 1949.
62. Reynolds J. R. Inst. Spokesman, 9, No. 1, 1945.
63. Roehner T. G. and Robinson R. C. Inst. Spokesman, 9, No. 2, 1, 1945.
64. Roehner T. G. and Carmichael E. S. Inst. Spokesman, 11, No. 6, 4, 1947; Oil Gas J., 46, No. 25, 107—11, 1947.
65. Roehner T. G., Carmichael E. S. and Jones F. S. Inst. Spokesman, 13, No. 10, 11—16, 1950.
66. Roehner T. G. Inst. Spokesman, 15, No. 2, 7, 1951.
67. Roehner T. G. and Armstrong E. L. Inst. Spokesman, 16, No. 3, 8, 1952.
68. Ryan Victor A. Lubrication Eng., 2, 101—6, 1946.
69. Sage Edwin R. U. S. Pat. 1989627, jan. 29, 1935.
70. Smith H. G., U. S. Pat. 2385656, oct. 25, 1945.
71. Smith T. D., Amott E., and McLennan L. W. Inst. Spokesman, 14, No. 4, 10, 1950.
72. Sproule L. W. Inst. Spokesman, 8, No. 11, 1, 1945.
73. Strohecker R. F. Lubrication Eng., 8, 247—50, 1952.
74. Wright F. L. and Mills H. A. Proc. ASTM, 38. Pt. II, 525, 1938.
75. Zimmer J. C. Inst. Spokesman, 7, No. 12, 1, 1944; 8, No. 1, 2, 1944.
76. Zimmer J. C. and Patberg J. B. Inst. Spokesman, 9, No. 41, 3—5, 1945; No. 5, 1945.
77. ASTM Standards on Petroleum Products and Lubricants, 1956.

ГЛАВА 22

ПРИМЕНЕНИЕ КОНСИСТЕНТНЫХ СМАЗОК

1. ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ КОНСИСТЕНТНЫХ СМАЗОК

Прежде чем приступить к изложению вопросов, связанных с применением консистентных смазок, целесообразно напомнить, что основное назначение консистентных смазок заключается в создании смазочной пленки разделяющей поверхности трущихся металлических деталей, и уменьшении благодаря этому трения и износа в машинах. Консистентные смазки в условиях эксплуатации могут выполнять и другие функции, например, защищать металлические поверхности от коррозии, предохранять узлы трения от попадания в них механических примесей и т. д.

Применение консистентных смазок по сравнению с другими смазочными материалами дает следующие преимущества:

а) увеличение срока службы смазки до ее замены в узле трения;

б) отсутствие подтекания и разбрызгивания смазочных материалов при работе машин и механизмов;

в) возможность использования смазок в сильно изношенных или негерметизированных узлах трения;

г) обеспечение надежной смазки без установления контроля за поведением смазочного материала в узлах трения;

д) возможность применения в присутствии воды (многие типы смазок);

е) наилучшая смазка узлов трения, эксплуатирующихся в особо жестких условиях, например, при высоких температурах и нагрузках, низких скоростях, ударных нагрузках, периодических остановках.

В настоящей главе рассмотрены проблемы, связанные с хранением, транспортировкой и заправкой консистентных смазок. При описании подбора смазочных материалов для различных условий эксплуатации высказаны общие соображения о практике применения различных типов консистентных смазок. Определенное внимание уделено вопросам, связанным со специфическими особенностями применения смазок (сроки перезаправки, степень заполнения узлов трения и др.).

2. ХРАНЕНИЕ И ТРАНСПОРТИРОВКА СМАЗОК

При хранении необходимо прежде всего обеспечить хорошую защиту консистентных смазок от попадания механических примесей и легкое извлечение смазки из упаковки. Сроки хранения консистентных смазок должны быть по возможности минимальными. Особое внимание следует уделять вопросам пожарной безопасности.

Промышленность, производящая консистентные смазки, с целью стандартизации тары почти полностью отказалась от применения банок емкостью 0,5; 2,3 и 4,9 *кг*. В настоящее время в основном консистентные смазки упаковывают в бидоны вместимостью 11,3 и 15,9 *кг* или в бочки

вместимостью 45; 90 и 180 *кг*. В меньших количествах используют бидоны и бочки, вмещающие 22,7 и 135 *кг* смазки. В последнее время получают распространение 55-килограммовые бочки.

Бочки с консистентными смазками при перевозке и хранении обычно устанавливают в вертикальном положении. При разгрузке железнодорожных вагонов или грузовых автомобилей бидоны и бочки с консистентными смазками не следует сбрасывать на землю. В случае отсутствия специальных разгрузочных платформ бочки с консистентной смазкой необходимо спускать по деревянным или металлическим покатам в вертикальном положении. Небрежное обращение может привести к повреждениям швов тары и утечке масла из смазок. Бочки с консистентными смазками не следует перекатывать по земле вручную. Для транспортировки бочек и бидонов со смазкой на территории завода применяют двухвилочные автопогрузчики или электрокары.

Консистентные смазки, как правило, должны храниться в закрытых помещениях. При хранении на открытых площадках бочки со смазкой для защиты от дождя и пыли необходимо покрывать брезентом. Открытые площадки следует располагать на сухих местах. Хранение консистентных смазок при высоких температурах, например, вблизи паровых змеевиков, может приводить к усилению выделения масла, а в некоторых случаях к разрушению структуры смазки. Сказанное относится в первую очередь к кальциевым смазкам. При низких же температурах некоторые смазки затвердевают, что затрудняет их перекачку.

При производстве консистентных смазок особое внимание обращают на уменьшение содержания в них механических примесей. Предохранение смазочных материалов от попадания в них механических примесей при применении имеет не меньшее значение. Во время перевозки на крышках бидонов и бочек собирается пыль. Перед установкой тары со смазкой в хранилище эту пыль необходимо удалить. Хранилища для консистентных смазок следует располагать в местах, наиболее защищенных от ветра и пыли. Такие хранилища нельзя устраивать вблизи цехов, в которых ведутся работы, связанные с пылеобразованием (производство цемента, обогащение руд и т. п.). При вскрытии бочек или бидонов со смазкой следует обращать внимание на герметичность их укупорки.

Размещение тары с консистентными смазками зависит от условий их использования на предприятиях. На станциях технического обслуживания обычно хранят ограниченные количества смазок. На крупных заводах хранение смазок может быть как централизованным, так и децентрализованным. В последнем случае более целесообразно использовать небольшие 11,3-килограммовые бидоны.

Длительное хранение консистентных смазок на заводе нежелательно по двум причинам. Во-первых, несмотря на существование весьма стабильных смазок, срок службы обычных консистентных смазок не превышает 2—3 лет. По истечении этого срока их качество ухудшается. Во-вторых, при продолжительном хранении может происходить коррозия тары. Применяемые для упаковки консистентных смазок 11,3-килограммовые бидоны изготовляют либо из стали марки 26 толщиной 0,45 *мм*, либо из стали марки 24 толщиной 0,6 *мм*. 45-килограммовые бочки в большинстве случаев изготовляют из стали марки 20 толщиной 0,9 *мм*, а 180-килограммовые бочки — из стали марки 18 толщиной 1,2 *мм*.

В некоторых случаях бидоны для консистентных смазок с целью предотвращения ржавления покрывают лаком. Значительную часть бидонов и бочек, используемых для упаковки консистентных смазок, эмалируют снаружи, что обеспечивает их надежную защиту от ржавления. Бочки и бидоны, не имеющие эмалевых покрытий, окрашивают. Однако, несмотря на наличие защитных покрытий, бидоны и бочки из тонколистовой стали нельзя использовать для длительного хранения консистентных смазок (более нескольких месяцев).

При транспортировке, хранении и применении нельзя допускать смешения различных сортов смазок. Дело в том, что при смешении консистентных смазок различных типов обычно происходит частичное разрушение их структуры и разжижение смазок. Точно так же хранившиеся в течение длительного времени консистентные смазки не следует смешивать со свежеизготовленными.

При поставке с заводов смазки упаковывают в чистую тару, имеющую, как правило, хороший внешний вид. Для транспортировки и хранения смазок должны использоваться чистые вагоны, грузовики и хранилища. Поддержание чистоты на всех этапах применения консистентных смазок имеет немаловажное значение.

3. ПОДАЧА СМАЗОК К ТРУЩИМСЯ ПОВЕРХНОСТЯМ

Ручная подача консистентных смазок в узлы трения в настоящее время практически не используется. Лишь в исключительных случаях применяют устройства, в которых смазка подается при завинчивании крышки масленки. Наибольшее распространение получили автоматические пресс-масленки, одна из которых показана на рис. 179. Конструкция этой масленки обеспечивает равномерную подачу смазки. При распускании пружины уменьшается давление на смазку, одновременно опускается игла, соединенная с поршнем, и увеличивается проходное сечение канала, через который продавливается смазка.

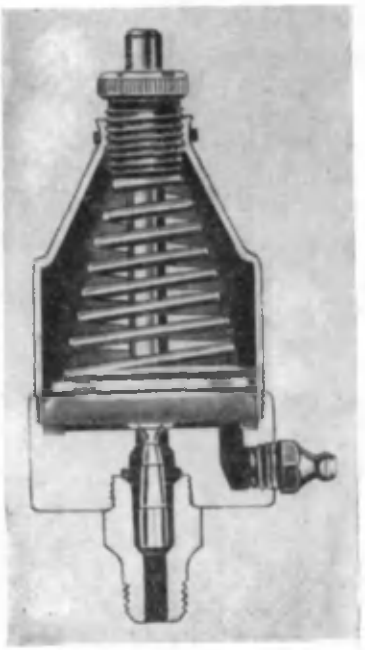


Рис. 179. Разрез автоматической пресс-масленки.

Открытые шестерни, цепи и тросы до сих пор смазывают вручную; в последнее время в этих случаях начали использовать жидкие смазки. Подшипники качения заполняют консистентными смазками обычно вручную. В остальных случаях консистентные смазки подводятся к узлам трения по мазепроводам.

Конструкции пресс-масленок

Существуют различные конструкции пресс-масленок для консистентных смазок. В большинстве случаев пресс-масленки оборудованы обратным клапаном, показанным, например, на рис. 180, *к*. Отдельные типы пресс-масленок рассмотрены ниже.

Одна из наиболее ранних конструкций трубчатых пресс-масленок для консистентных смазок показана на рис. 180, *а* и *б*. При навинчивании на такую пресс-масленку наконечника шприца он герметически соединяется с масленкой.

Конусная пресс-масленка изображена на рис. 180, *в*. При заправке смазки через эту масленку необходимо точное совмещение осей шприца и масленки. Для достаточной герметичности соединения наконечник шприца необходимо с большой силой прижимать к пресс-масленке. В настоящее время пресс-масленки этого типа не применяются.

Цанговые пресс-масленки, по-видимому, получили наиболее широкое распространение. Общий вид цанговой пресс-масленки и ее соединение с наконечником солидолонагнетателя показаны на рис. 180, *г* и *д*.



Рис. 180. Типы пресс-масленок.

а — трубчатая; *б* — трубчатая с переходником; *в* — конусная; *г* — цанговая; *д*—цанговая с надетым наконечником шприца; *е* — кнопочная; *ж*—точечная; *з* — потайная; *и* — с контрольным отверстием; *к* — с редукционным клапаном.

Кнопочная пресс-масленка, показанная на рис. 180, *е*, и точечная масленка (рис. 180, *ж*) применяются при подаче больших количеств смазок в крупногабаритные механизмы.

Потайная пресс-масленка приведена на рис. 180, *з*. Она используется в тех случаях, когда на поверхности механизма не должно быть выступающих деталей.

Пресс-масленки с контрольным отверстием могут существенно различаться по устройству. Конструкция одной из них с проточкой на нарезной части показана на рис. 180, *и*. Избыток смазки из узла трения отводится по этой канавке наружу. Подобные пресс-масленки могут быть отрегулированы таким образом, чтобы отвод излишка смазки начинался при давлении от 0,35 до 1 $кГ/см^2$.

Пресс-масленка с редукционным клапаном, изображенная на рис. 180, *к*, обеспечивает прекращение подачи консистентной смазки в узел трения по достижении в нем определенного давления. Использование таких масленок предотвращает разрушение сальников и других уплотнений.

Наряду с прямыми широко применяют угловые пресс-масленки, изменяющие направление потока заправляемой смазки на угол 30; 45; 67,5; 90 и 105°. Угловая масленка показана на рис. 180, *и*.

Пресс-масленки обычно имеют трубную резьбу от $^1/_8$ до $^3/_4$". Легковые и грузовые автомобили,

как правило, оборудуют пресс-масленками диаметром $^1/_4''$ с резьбой 28 ниток на дюйм или реже 18 ниток на дюйм. Для замены пресс-масленок с рассверловкой отверстия под них используют специальные ремонтные пресс-масленки увеличенного диаметра.

В связи с небольшой стоимостью неисправные пресс-масленки для консистентных смазок должны немедленно заменяться новыми.

Ручные солидолонагнетатели (шприцы)

Для подачи смазки в узлы трения значительной части автомобилей, сельскохозяйственных машин, индустриальных механизмов широко применяют ручные солидолонагнетатели. Основные типы применяемых ручных солидолонагнетателей (шприцев) рассмотрены ниже.

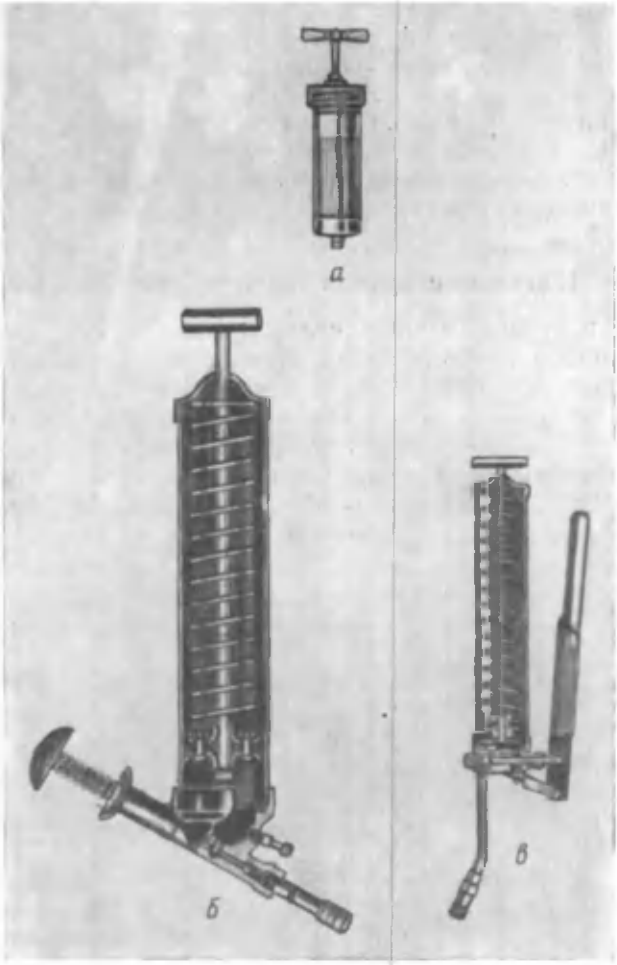


Рис. 181. Шприцы для консистентных смазок.
а — винтовой; *б* — плунжерный; *в* — рычажный.

В шприцах винтового типа смазка подается к пресс-масленке при вращении ходового винта, снабженного рукояткой. Винтовой шприц изображен на рис. 181, *а*. При вращении ходового винта поршень выдавливает смазку через обратный шариковый клапан из наконечника шприца. Винтовые шприцы обеспечивают давление до 140 *кГ/см²*. Они вмещают обычно 225—335 *г* консистентной смазки. Некоторые винтовые

шприцы заполняют смазкой вручную через одну из отвинчиваемых крышек резервуара шприца. В других случаях шприц заполняют через его наконечник при помощи специальных насосов.

Ручной солидолонагнетатель плунжерного типа показан на рис. 181, *б*. Консистентная смазка из основного резервуара шприца под давлением сжатой пружины попадает в небольшой плунжерный насос. При нажатии на рукоятку плунжера порция смазки через наконечник шприца, присоединенного к пресс-масленке, подается в узел трения. Плунжерные солидолонагнетатели вмещают от 85 до 450 *г* консистентной смазки. Создаваемое ими давление колеблется от 35 до 700 *кГ/см²*. Небольшие плунжерные солидолонагнетатели заполняют смазкой вручную. Плунжерные шприцы большего размера заполняют смазкой через специальные отверстия под давлением.

Рычажный шприц, изображенный на рис. 181, *в*, представляет собой разновидность плунжерного. При отведенном рычаге консистентная смазка попадает под плунжер. При нажатии на рукоятку рычага плунжер насоса подает смазку к наконечнику шприца. Давление, создаваемое этим солидолонагнетателем, зависит от отношения длины рычага к диаметру плунжера и колеблется обычно в пределах от 700 до 1000 *кГ/см²*. С увеличением диаметра плунжера давление уменьшается, но объем смазки, подаваемой за один ход плунжера, возрастает. Рычажные шприцы вмещают обычно от 335 до 670 *г* смазки.

Наполнение ручных солидолонагнетателей

Средства заправки ручных солидолонагнетателей должны обеспечивать их быстрое наполнение смазочными материалами, не допуская при этом потерь и загрязнения смазок. Некоторые смазки для шасси достаточно текучи, и их можно заливать в резервуар солидолонагнетателя. Однако это не типично. Ниже рассматриваются некоторые приспособления, используемые для заполнения ручных солидолонагнетателей консистентными смазками.



Рис. 182. Бидон для консистентных смазок типа «Kleen-Fil».

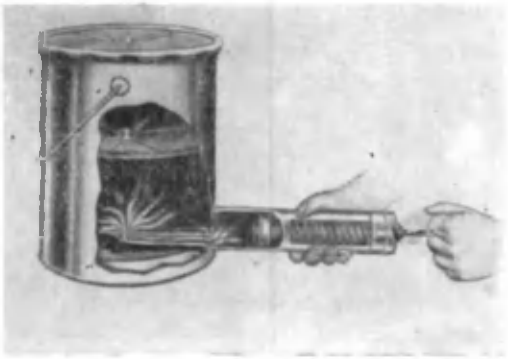


Рис. 183. Контейнер для консистентных смазок типа «E-Z-Fill».

Большинство подобных устройств представляет собой бидоны специальной конструкции. Один из таких бидонов показан на рис. 182. Через отверстие в крышке пропущена труба, доходящая до дна бидона. В нижней части трубы имеются соответствующие вырезы, через которые

в нее поступает смазочный материал. Корпус солидолонагнетателя вводят в трубу. Смазка засасывается в солидолонагнетатель при вытягивании поршня, как это показано на рис. 182.

Другой способ наполнения ручных солидолонагнетателей легко уяснить из рис. 183. Широкое отверстие в нижней части бидона оборудовано трубой с резьбовым соединением, при помощи которого к ней присоединяют корпус солидолонагнетателя. Во время перевозки это отверстие закрывают пробкой. В крышке бидона имеется маленькое отверстие для предотвращения создания вакуума над поверхностью смазки при заправке шприца.

Ручные насосы для смазок

Для заправки консистентных смазок применяют насосы с ручным или ножным (рис. 184) приводом. Эти насосы могут присоединяться к стандартной таре, используемой для хранения и перевозки смазок (рис. 185), или иметь свои резервуары для смазки. В первом случае насос должен быть приспособлен для работы со стандартной тарой, например, бидонами емкостью 11 и 16 *кг* или бочками емкостью 45 или 180 *кг*. Большинство насосов имеет рычажные приводы. Ввиду того, что ручные насосы не всегда можно использовать для заправки смазкой узлов трения, расположенных в труднодоступных местах, их обычно оборудуют гибкими шлангами с раздаточными пистолетами на конце (рис. 186). В качестве таких пистолетов иногда применяют ручные солидолонагнетатели. Сочетание насоса и солидолонагнетателя позволяет заправлять смазку в узлы трения под высокими давлениями.

Насосы для консистентных смазок часто используют для заправки ручных солидолонагнетателей, как это показано на рис. 187. Ручные насосы подают обычно 45—55 *г* смазки за один ход поршня. Развиваемое давление достигает 175—250 *кГ/см²*. Специальные двухступенчатые насосы развивают давление до 1000 *кГ/см²*.

Пневматические насосы для смазок

Пневматические насосы широко применяют для заправки узлов трения и раздачи консистентных смазок. Кроме того, они используются для перекачки смазок из бидонов и бочек в ручные солидолонагнетатели. Для перекачки смазок по длинным мазепроводам и шлангам применяют насосы высокого давления, один из которых показан на рис. 188. Для нормальной работы пневматических насосов необходим воздух давлением около 7 *кГ/см²*. Некоторые насосы работают при давлении воздуха около 10 *кГ/см²*.

Наряду с одноступенчатыми насосами применяют двухступенчатые, подобные изображенному на рис. 189. Расход воздуха зависит от свойств смазки и производительности насоса. На перекачку 1 *кг* консистентной смазки расходуется от 140 до 250 *л* воздуха.

На рис. 190 показана зависимость производительности пневматического насоса от давления воздуха и противодавления перекачиваемой консистентной смазки при 20°. Смазка перекачивалась через шланг длиной 3 *м*, два шарнирных переходника и объемный дозирующий клапан. При наличии в мазепроводах местных сопротивлений производительность пневматических насосов существенно уменьшается.

Большинство пневматических насосов высокого давления обеспечивает подачу смазок под давлением до 550 *кГ/см²*. Для иллюстрации эффективности действия пневматических насосов можно указать, что один сдвоенный насос подавал консистентные смазки по мазепроводу длиной 150 *м* [3].

В смазочных материалах, перекачиваемых пневматическими насосами, не должно быть механических примесей. Абразивные частицы могут



Рис. 184. Насос для консистентных смазок с ножным приводом.



Рис. 186. Ручные насосы для консистентных смазок со шлангами и раздаточными пистолетами.

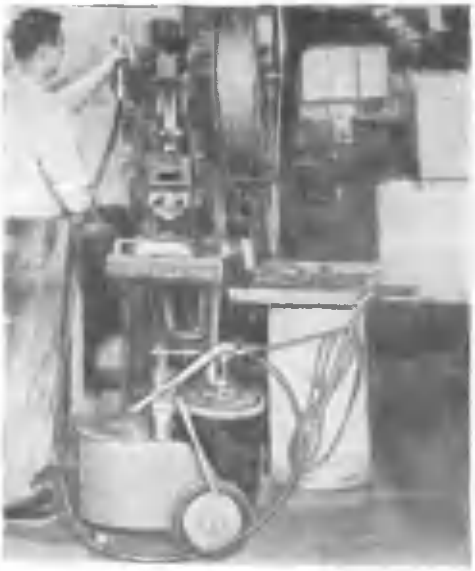


Рис. 185. Ручной насос, укрепленный на бидоне для консистентных смазок.

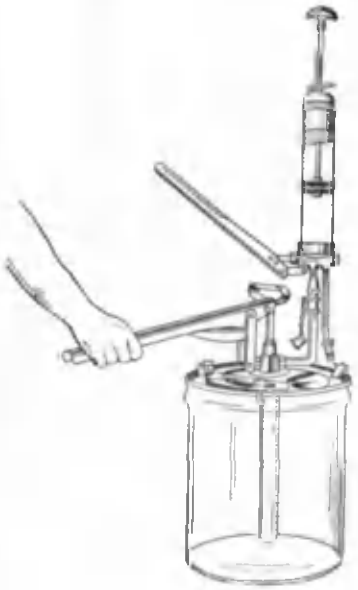


Рис. 187. Наполнение рычажного шприца ручным насосом для консистентных смазок.

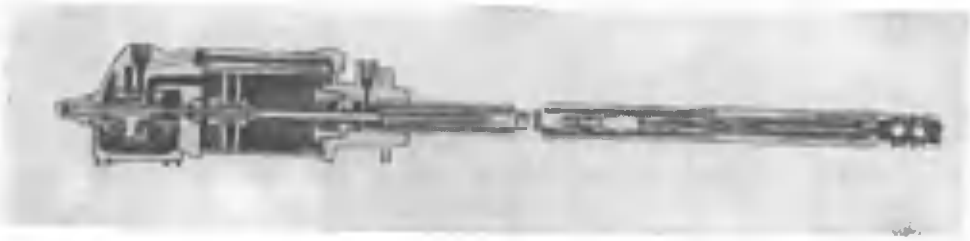


Рис. 188. Насос высокого давления для консистентных смазок.

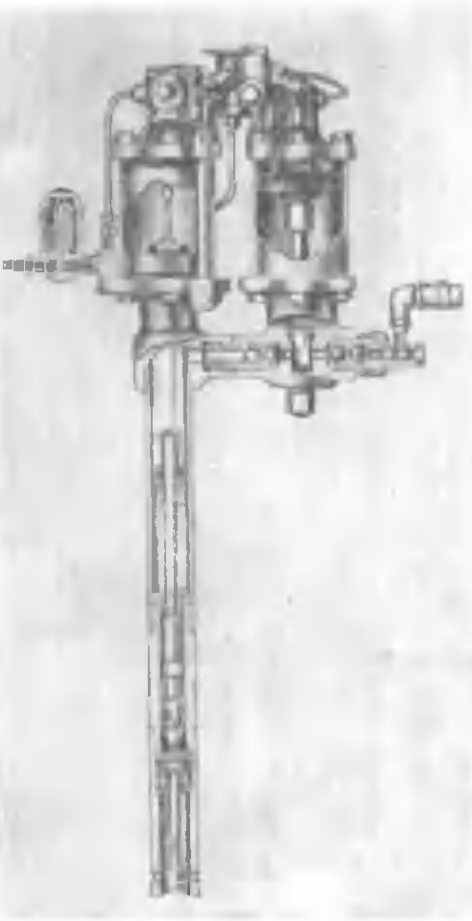


Рис. 189. Двухступенчатый насос для консистентных смазок.

вызвать износ и разрушение механизмов насоса, а также засорение обратного клапана, вследствие чего может прекратиться подача смазки. На воздухопроводах насоса рекомендуется устанавливать воздушные фильтры, ежедневно очищаемые от пыли.

При перекачке очень вязких и густых консистентных смазок целесообразно принудительно подавать их к всасывающему патрубку насоса.

Электрические насосы для смазок

Общий вид насоса для перекачки консистентных смазок, оборудованного электроприводом, показан на рис. 191. Для привода таких насосов используют электромоторы переменного или постоянного тока с напряжением 110 или 220 *в*. Мощность насосов 0,5, 0,75 или 1 *л. с.* Производительность и давление, развиваемые такими насосами, зависят от мощности мотора и передаточного числа редуктора. В качестве примера приведем характеристику трех насосов для консистентных смазок. Производительность этих насосов составляет 5,9, 2,7 и 0,8 *кг/мин*, а развиваемое давление — соответственно 20; 50 и 350 *кГ/см²*.

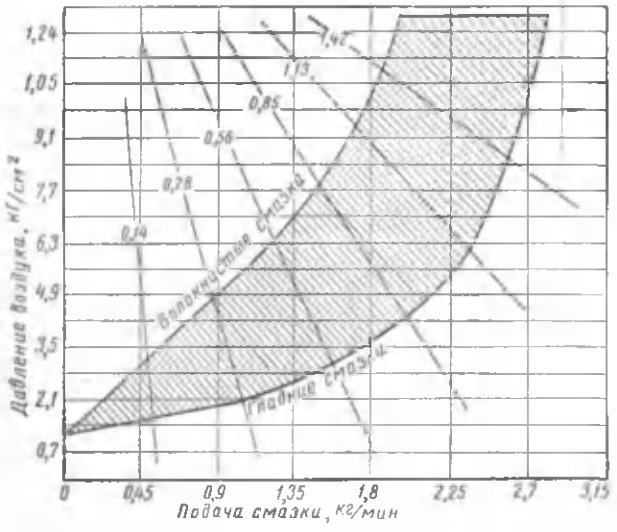


Рис. 190. Зависимость скорости подачи консистентных смазок пневматическим насосом от давления воздуха.

Заштрихованная область соответствует изменению подачи, обусловленному различиями текстуры смазок. Цифры на линиях — расход воздуха в $м^3/мин$.

Широкое распространение получили переносные насосы с электроприводом, один из которых показан на рис. 192. Такие насосы работают от универсальных электромоторов мощностью 0,25 *л. с.*, подключаемых к электроосветительной сети. Переносные насосы оборудуют резервуарами, вмещающими 5; 11; 13,6 или 18 *кг* смазочных материалов. Они пере-

качивают от 200 до 350 *г* консистентной смазки в 1 мин. и создают давление до 350 *кГ/см²*. Переносные установки с электроприводом не всегда пригодны для перекачки вязких и плотных консистентных смазок.



Рис. 191. Насос для перекачки консистентных смазок с электрическим приводом.



Рис. 192. Переносная заправочная установка с электрическим приводом.

Дозирующие устройства

При раздаче и заправке консистентных смазок применяют раздаточные пистолеты с дозирующими клапанами, довольно часто называемые «шприцами». Один из таких пистолетов показан на рис. 193. При однократном нажатии на спусковое устройство раздаточный пистолет пропускает определенное количество смазки. При длительном нажатии на спусковое устройство смазка подается через пистолет непрерывно. В большинстве случаев конструкция раздаточных пистолетов позволяет изменять дозировку смазочного материала.

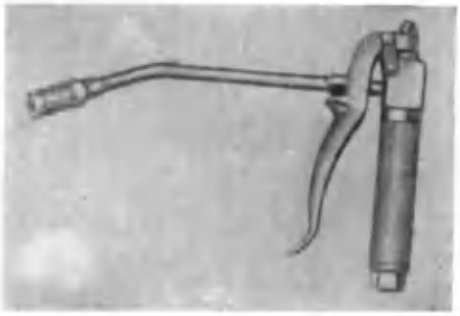


Рис. 193. Раздаточный пистолет для заправки консистентных смазок.

Раздаточные пистолеты, как правило, оборудованы 15—20-сантиметровыми удлинительными трубками, на конце которых устанавливают сменные нарезные наконечники, служащие для присоединения к различным пресс-масленкам. Для подвода смазки к труднодоступным пресс-масленкам применяют разнообразные удлинители, переходники и шарнирные устройства.

Заправка консистентных смазок в узлы трения при помощи раздаточных пистолетов несложна, тем не менее при этом следует придерживаться некоторых правил.

1. Удлинительная трубка раздаточного пистолета должна располагаться на одной оси с пресс-масленкой, как это показано на рис. 194.

Наконечник переходника должен плотно облегать головку пресс-масленки. В то же время не следует чрезмерно прижимать раздаточный пистолет к пресс-масленке.

2. При нажатии на спусковой механизм раздаточного пистолета смазка под давлением начинает поступать к пресс-масленке. В случае

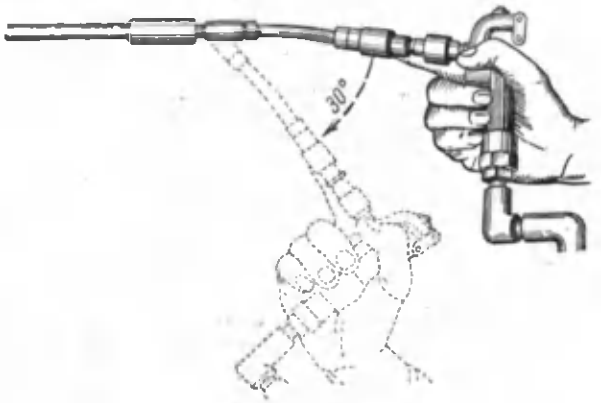


Рис. 194. Схема присоединения к пресс-масленке и отсоединения от нее раздаточного пистолета.

правильного соединения наконечника шприца и пресс-масленки продавливаемая смазка сама герметизирует место соединения. Не рекомендуется резко нажимать на спусковой механизм пистолета.

3. После окончания заправки узла трения шприц следует повернуть в сторону на угол 30°, как это показано на рис. 194. При этом наконечник шприца легко отсоединяется от пресс-масленки. Попытка выдернуть наконечник шприца может привести к порче наконечника переходника или головки пресс-масленки.

При заправке смазок следует соблюдать чистоту. Пресс-масленки перед заправкой смазкой должны быть чисто вытерты, иначе в узлы трения может попасть грязь или песок. Кроме того, как это видно из рис. 195, *а* и *б*, чистота поверхности пресс-масленки способствует герметизации соединения между пресс-масленкой и наконечником шприца.

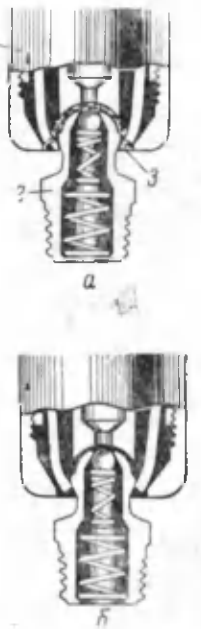


Рис. 195. Пресс-масленки.

а — загрязненная. Герметичное соединение наконечника шприца и головки пресс-масленки невозможно; *б* — чистая. Обеспечено плотное, герметичное соединение наконечника шприца и головки пресс-масленки. *1* — наконечник шприца; *2* — пресс-масленка; *3* — грязь и песчинки.

Механические лубрикаторы

Механические лубрикаторы представляют собой по сути дела плунжерные насосы. В верхней части лубрикатора обычно размещают резервуар для консистентной смазки. Лубрикаторы монтируют, как правило, на обслуживаемых механизмах. Кулачковый вал лубрикатора чаще всего приводится в движение через цепную передачу от одного из валов машины.

Благодаря такому устройству лубрикаторы действуют лишь во время работы механизма, а скорость подачи смазки изменяется пропорционально скорости вращения привода механизма. Конструкция плунжерных насосов позволяет изменять подачу смазки за один ход плунжера. Обычные лубрикаторы обеспечивают одновременную смазку примерно 16 узлов трения.

Централизованные системы смазки

Значительная часть современных промышленных установок оборудована централизованными системами смазки. Подробное описание таких систем в настоящей книге неуместно, поэтому мы ограничимся только рассмотрением общих принципов их работы. Более подробная информация по этому вопросу содержится в статье Дженнингса [18].

Как указывает Гесдорф [15], основные преимущества централизованных систем смазки заключаются в уменьшении затраты времени на смазку узлов трения; снижении расхода смазочных материалов; предотвращении несчастных случаев, возможных при ручной смазке; исключении остановок машин и механизмов для их смазки; надежности при эксплуатации.

Одной из важнейших частей централизованной системы смазки является дозирующее устройство, обеспечивающее подачу смазки к отдельным узлам трения смазываемого механизма. Дженнингс [18] указы-

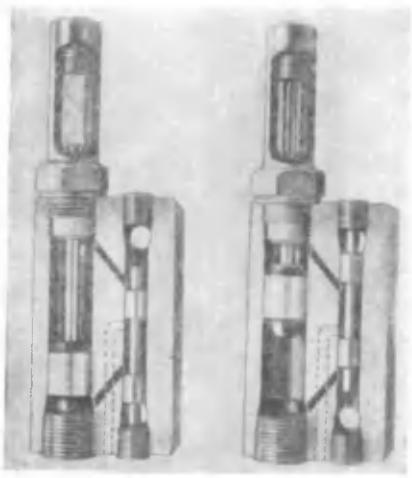


Рис. 196. Золотниковое устройство для регулировки подачи консистентных смазок.



Рис. 197. Централизованная система смазки с ручным приводом.

вает: «устройства, служащие для регулировки подачи смазки к узлам трения обслуживаемых механизмов, являются наиболее ответственными элементами централизованной системы смазки». Шариковый запорный клапан — одно из простейших и наиболее ранних по времени появления приспособлений, регулирующих подачу смазок к узлам трения. Широко используются в настоящее время золотниковые устройства, схема одного из которых показана на рис. 196.

Во многих случаях с успехом применяют неавтоматические устройства, регулирующие подачу смазки к узлам трения. Общий вид такого устройства показан на рис. 197. Высокая стоимость автоматических централизованных систем смазки, а также небольшие затраты труда на ручную регулировку подачи смазки к узлам трения (обычно неавтоматические устройства требуется включать через 4 часа на 1 мин.) обусловливают широкое распространение неавтоматических смазочных устройств. Ручные устройства для подачи смазки оборудуют специальными индикаторами (выдвигающиеся металлические штифты), сигнализирующими о нормальной подаче смазок в узлы трения.

Автоматические централизованные системы смазки могут приводиться в движение от основного обслуживаемого механизма или индивидуаль-

ного электропривода. В последнем случае система смазки включается периодически при помощи реле времени. После заполнения всех узлов трения смазкой давление в магистралях повышается, что вызывает автоматическую остановку электропривода системы смазки. Иногда автоматические централизованные системы смазки оборудуют световыми индикаторами, сигнализирующими о их работе.

Дженнингс [18] указывает, что к основным факторам, которые необходимо учитывать при конструировании централизованных систем смазки, относятся консистенция смазки, скорость подачи смазки, эксплуатационные температуры и количество обслуживаемых узлов трения.

Некоторые централизованные системы смазки, включающие от 2 до 12 узлов трения, работают от переносных солидолонагнетателей. Такими системами оборудуют небольшие машины или изолированные группы узлов трения на некоторых крупных агрегатах.

Передвижные заправочные установки

Передвижные заправочные установки наиболее целесообразно использовать для смазки узлов трения транспортных машин. В заводских условиях такие установки оборудуют обычно электрическими солидолонагнетателями, установленными на специальных тележках. Довольно часто солидолонагнетатель или насос для консистентной смазки устанавливают на ручной тележке. Эта же тележка используется для перевозки бидонов с маслом и с консистентными смазками. Весьма удобно использовать для устройства передвижных заправочных установок грузовые автомобили. Описание такой установки приводится в работе Шоебаума [28]. Армейская заправочная станция такого типа обеспечивает одновременную смазку четырех легких танков в течение 18 мин. Заправка смазкой тех же танков при помощи обычных солидолонагнетателей занимает 1,5 часа.

4. ПОДБОР КОНСИСТЕНТНЫХ СМАЗОК

В этом разделе высказаны некоторые общие соображения, касающиеся подбора консистентных смазок. Более подробные сведения по этому вопросу сообщены ниже одновременно с описанием особенностей эксплуатации различных механизмов. Ни одна консистентная смазка не обладает всеми необходимыми свойствами, обеспечивающими работу всех механизмов в широком диапазоне температур и в различных климатических условиях. При подборе консистентных смазок для разных механизмов приходится идти на компромиссные решения вопросов.

Поуп [24], рассматривая вопрос подбора смазочных материалов, приходит к выводу, что «Невозможно указать какой-либо смазочный материал, годный для применения во всех механизмах и во всех условиях эксплуатации. Тем не менее существуют основные факторы, определяющие подбор смазки. Знание этих факторов позволяет правильно решать вопрос о подборе смазочных материалов для конкретных условий эксплуатации данного механизма».

При подборе консистентных смазок прежде всего необходимо определить условия их применения: температуру, скорость движения смазываемых деталей, удельные давления в узле трения, способ подвода смазки, возможность попадания в узел трения посторонних примесей и прежде всего воды, пара, химических веществ, растворителей, грязи или пыли. Иногда также устанавливают срок службы смазочных материалов в узле трения.

Используя спецификации на консистентные смазки, во многих случаях можно подобрать смазочные материалы, пригодные для применения

в известных условиях. В большинстве спецификаций регламентируются следующие показатели: тип мыла, вязкость минерального масла, температура каплепадения и пенетрация смазки. Эти показатели позволяют в ряде случаев судить о возможности применения смазки в данных условиях эксплуатации.

Целесообразно свести в таблицу данные, характеризующие пригодность различных консистентных смазок к применению в тех или иных условиях (табл. 136). Приведенные в таблице материалы относятся к обычным сортам консистентных смазок. Следует учитывать возможность улучшения всех типов консистентных смазок. Можно также привести отдельные примеры успешного использования большинства перечисленных типов смазок в условиях эксплуатации, не рекомендуемых в табл. 136.

Наряду с указанными выше параметрами, учитываемыми при подборе консистентных смазок, полезно знать и другие характеристики смазок, в частности, большое значение имеют результаты их стендовых испытаний. Большинство заводов консистентных смазок располагает испытательными стендами, моделирующими различные механизмы. Еще большее значение при подборе смазочных материалов имеет накопленный опыт их реального применения в различных условиях. При подборе консистентных смазок определяют условия эксплуатации, а затем решают, может ли данная смазка применяться в этих условиях.

Таблица 136

Свойства консистентных смазок

Загуститель	Текстура	Температурный интервал применения, °С	Водоупорность	Механическая стабильность	Средняя продолжительность службы
Алюминиевое мыло	Гладкая нитевидная	0—80	Удовлетворительная	Низкая	Малая
Бариевое мыло	Маслянистая или волокнистая	0—175	Хорошая	Высокая	Средняя
Кальциевое мыло	Гладкая маслянистая	0—80	»	»	От средней до большой
Литиевое мыло	То же	0—150	От удовлетворительной до хорошей	От удовлетворительной до высокой	То же
Натриевое мыло	Маслянистая или волокнистая	0—120	Плохая	То же	»
Стронциевое мыло	То же	0—205	Хорошая	Высокая	»
Бентон	Гладкая	0—120	Удовлетворительная	Удовлетворительная	Средняя
Силикагель	»	0—120	Плохая	Низкая	»

Примечание. Приведенные в таблице характеристики относятся к средним по качеству сортам консистентных смазок. Смазки одного и того же типа могут существенно отличаться по свойствам. Смазки, загущенные гидрофобизированным силикагелем, обладают повышенной водоупорностью. Свойства консистентных смазок на смешанных загустителях определяются свойствами основного загустителя. Натриево-кальциевые смазки по текстуре приближаются к кальциевым, однако их водоупорность улучшается при этом незначительно.

Так, например, если известна максимальная температура применения, ее сопоставляют с температурой каплепадения консистентной смазки. Следует указать, что в стандартном методе определения температуры каплепадения консистентных смазок (ASTM D566-42) указывается, что результаты этого испытания не могут рассматриваться в качестве эксплуатационного показателя. В то же время очевидно, что смазки не могут применяться при температурах выше температуры их каплепадения.

При выборе консистентной смазки для высоких температур следует учитывать ряд специфических факторов. Качество смазочных масел с повышением температуры ухудшается. В связи с этим целесообразно вводить в смазочные материалы, предназначенные для применения при высоких температурах, антиокислительные присадки. Из консистентных смазок, приготовленных на маслах с низкой температурой вспышки или на легколетучих маслах, часть масла при высоких температурах испаряется. Подбирая смазки для температур выше 50°, необходимо учитывать следующие рекомендации.

1. Температура каплепадения смазки должна существенно превышать эксплуатационную температуру.

2. В случае длительной эксплуатации наилучшие результаты дает применение смазочных материалов, содержащих антиокислительные присадки.

3. Температура вспышки смазочных масел, входящих в состав консистентных смазок, должна быть выше эксплуатационной температуры.

4. Структура консистентных смазок не должна подвергаться чрезмерным изменениям в термостате или при работе в подшипниках качения при ожидаемых эксплуатационных температурах в течение достаточно продолжительного времени. Некоторые смазки в таких условиях затвердевают, а другие приобретают волокнистую текстуру.

Если смазка должна применяться при крайне низких температурах, следует учитывать возможность заправки ее в узлы трения, а также *сопротивления в узлах трения, заполненных смазкой, при минимальных* температурах применения. Низкотемпературные свойства консистентных смазок определяются их эффективной вязкостью при температуре применения. В государственных спецификациях на низкотемпературные смазки указывается, что они должны быть работоспособными при —55°.

Ввиду отсутствия стандартных методов определения эффективной вязкости смазок при низких температурах в некоторых случаях определяют другие их характеристики. Прежде всего, чем плотнее консистентная смазка при нормальной температуре, тем больше трудностей встретится при ее заправке и применении в узлах трения при низких температурах. Свойства масла, входящего в состав консистентной смазки, в значительной мере определяют низкотемпературные свойства последней. Для изготовления низкотемпературных смазок целесообразно применять *масла с низкой температурой застывания или высоким индексом вязкости.*

При подборе консистентных смазок для применения при отрицательных температурах необходимо учитывать, что эффективная вязкость консистентных смазок при температуре применения должна быть не выше 17 500 пуаз при скорости сдвига 25 сек.$^{-1}$, или 7600 пуаз при 100 сек.$^{-1}$, или 3000 пуаз при 500 сек.$^{-1}$.

В обычных спецификациях на консистентные смазки не регламентируются показатели, позволяющие подобрать смазочный материал соответственно скоростному режиму узла трения. Следует указать, что практически целесообразно применять смазки, *изготовленные на маслах* тем меньшей вязкости, чем больше скорость. Так, в высокоскоростных подшипниках качения следует применять смазки, приготовленные на маловязких маслах.

Исходные данные для выбора вязкости масла, входящего в состав консистентных смазок, приводятся в табл. 137. Автор этой таблицы Уилер [31], касаясь зависимости между скоростными режимами узлов трения и консистенцией смазок, указывает: «При прочих равных условиях чем выше скорость вращения, тем выше должна быть и консистенция смазки. Использование более плотных смазок способствует образованию незаплывающих каналов в объеме смазки. При этом основная часть смазки выдавливается с беговых дорожек подшипников качения. Консистентная смазка постепенно подтекает к телам качения и автоматически обеспечи-

вает смазку трущихся поверхностей подшипника. При этом уменьшается перемешивание смазки в узле трения и снижаются потери на трение, что в свою очередь способствует понижению температуры подшипника. Для подшипников, работающих при скоростных коэффициентах от 75 000 до 300 000 (табл. 137), следует, как правило, применять консистентные смазки с пенетрацией от 220 до 250.

При заправке смазки с помощью солидолонагнетателей или в случае их применения в механизмах с централизованной системой смазки может потребоваться использование более мягких смазок, особенно при пониженных эксплуатационных температурах или при большой длине мазепроводов. При скоростных коэффициентах ниже 75 000 консистенция смазки имеет меньшее значение, что позволяет рекомендовать применение смазок с пенетрацией от 265 до 340. Следует также учитывать конструкцию уплотнений подшипников. В случае недостаточной надежности уплотнений обычно применяют смазки с более высокой консистенцией».

Таблица 137

Исходные данные для подбора масел применительно к режимам работы консистентных смазок [31]

Эксплуатационная температура, °С	Скоростной коэффициент: внутренний диаметр подшипника (*мм*) × *об/мин*	Вязкость масла при 37,8° *сст*
0—65	До 75 000	30—130
	75 000—200 000	20—65
	200 000—400 000	15—45
	Выше 400 000	10—30
65—95	До 75 000	130—260
	75 000—200 000	65—130
	200 000—400 000	30—65
	Выше 400 000	20—45
95—120	До 75 000	240—650
	75 000—200 000	150—450
	200 000—400 000	85—195
	Выше 400 000	65—130

Примечание. Как правило, наиболее широкий диапазон вязкостей соответствует низким значениям скоростных коэффициентов и наоборот. Масла с меньшей вязкостью применяются при более низких температурах. При необходимости заправки смазок в узлы трения в условиях крайне низких температур необходимо применять смазки с пенетрацией от 355 до 385.

Одна фирма [29], выпускающая шариковые и роликовые подшипники, указывает: «При применении чрезмерно плотных консистентных смазок возможно аварийное разрушение узлов трения. Консистентные смазки, затвердевающие при низких окружающих температурах, способны «цементировать» тела качения, вследствие чего шарики или ролики, находящиеся в ненагруженной зоне подшипника, начинают скользить по беговым дорожкам. Указанное явление особенно опасно в высокоскоростных подшипниках больших размеров. Разрушение подшипника в большинстве случаев происходит в период запуска, когда тела качения скользят по беговым дорожкам до тех пор, пока за счет теплоты трения не произойдет размягчение смазочного материала». На рис. 198 и 199 показан характер повреждений беговых дорожек и роликов подшипников, в которых применялись слишком плотные консистентные смазки.

При подборе консистентных смазок во многих специальных случаях необходимо учитывать удельные давления между трущимися поверхностями. Определение удельных давлений в процессе работы узла трения связано со значительными трудностями. Экспериментальное изучение

распределения давлений в смазочной пленке между трущимися поверхностями подшипников скольжения было проведено Коном и Ореном [10]. Лоуренс [20] разработал аналитический метод определения давлений применительно к этим условиям. На рис. 200 показано распределение давления в подшипнике скольжения. По оси абсцисс отложены номера точек (считая по окружности подшипника), в которых проводился замер или вычисление давления в определенном поперечном сечении подшипника. Каждая кривая, обозначенная n, $n + 20$, $n + 40$ и $n + 60$, соответствует определенному расстоянию от края подшипника. Как видно

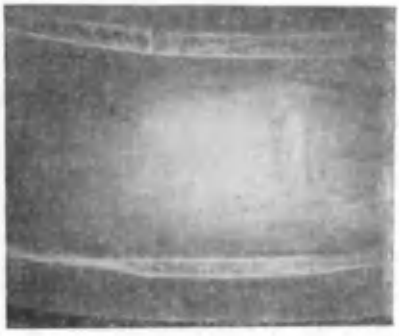


Рис. 198. Повреждения поверхности беговой дорожки внешнего кольца сферического роликового подшипника, связанные с уплотнением смазки при низкой температуре.



Рис. 199. Повреждения ролика подшипника, изображенного на рис. 198.

из рис. 200, экспериментальные и вычисленные значения удельных давлений примерно одинаковы.

Аллен и Девис [2], изучая работу подшипников скольжения при различных удельных давлениях, установили, что смазочное масло SAE 10 при 95° обеспечивает нормальную работу узлов трения при давлениях 210 *кГ/см²*. В связи с этим можно считать, что при обычных удельных нагрузках почти все консистентные смазки могут с успехом использоваться в качестве антифрикционных смазочных материалов.

Для установления критических нагрузок, определяющих максимальные удельные давления, при которых можно применять те или иные противозадирные консистентные смазки, используют различные машины трения (см. гл. 21), однако эти машины мало пригодны для оценки работоспособности смазок при удельных давлениях меньше 70 *кГ/см²*.

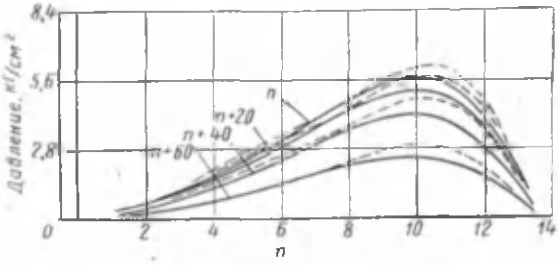


Рис. 200. Распределение давлений в смазочной пленке между поверхностями трения подшипника скольжения, смазываемого консистентными смазками [20].

Сплошные линии — теоретические данные; пунктирные линии — экспериментальные данные, полученные Коном и Ореном.

Хичкок [17] указывает на возможность применения в опорных подшипниках валков прокатных станов чистых минеральных масел без присадок. Эти подшипники рассчитаны на номинальное удельное давление 210 *кГ/см²* при скоростях вращения от 20 до 400 *об/мин*. В связи с этим применение в них противозадирных консистентных смазок излишне.

Одним из факторов, определяющих выбор консистентных смазок, является способ подвода смазки к узлам трения. Следует указать, что более правильно было бы подбирать способ подвода смазки, исходя из свойств смазочных материалов, а не наоборот. Все же в некоторых случаях консистентные смазки приходится перекачивать на значительные расстояния по существующим мазепроводам. В этом случае желательно применять не слишком плотные смазки, приготовленные на маловязких маслах.

Подбор консистентных смазок определяется также возможностью соприкосновения с различными активными средами, влияющими на их свойства. К таким активным средам прежде всего может быть отнесена вода. В этом случае для выбора достаточно водостойкой смазки можно использовать данные, приведенные в табл. 136. В некоторых особых случаях необходимо использовать специальные смазки, инертные к действию органических растворителей или агрессивных химических веществ.

При работе в запыленной атмосфере целесообразно использовать плотные смазки, более надежно герметизирующие узлы трения. Здесь уместно упомянуть, что рекомендации, содержащиеся в работе Поупа [24], по применению смазок в подобных условиях не всегда могут быть использованы. Так, можно упомянуть об одном особом случае работы узлов трения углепогрузочных механизмов. Если эти механизмы работают без смазки, частицы угля, проникая в узлы трения, достаточно быстро размалываются и выбрасываются наружу, не вызывая чрезмерного износа трущихся деталей. В случае наличия в узле трения смазочного материала частицы угля удерживаются в толще смазки и вызывают усиленный абразивный износ.

Смазки для подшипников качения

Ассоциация заводов по производству подшипников качения (AFBMA) провела большие исследовательские работы по подбору консистентных смазок для шариковых и роликовых подшипников. Ниже приведены выписки из соответствующих инструкций AFBMA.

«Технический комитет шариковых и роликовых подшипников AFBMA в течение ряда лет проводил лабораторные исследования и эксплуатационные испытания, связанные с подбором и применением консистентных смазок в подшипниках качения.

Приводимые ниже рекомендации не имеют всеобъемлющего характера. В некоторых случаях рекомендуемые смазки могут оказаться недостаточно работоспособными в отдельных типах подшипников качения. С другой стороны, смазки, не рекомендуемые для применения в настоящей инструкции, могут быть иногда достаточно эффективно использованы.

Давно известно, что рабочие температуры подшипников являются важнейшим фактором, оказывающим влияние на выбор консистентной смазки. В связи с этим целесообразно указать температурные пределы применения основных типов консистентных смазок.

Срок службы смазки в узле трения, помимо температуры, зависит также от таких факторов, как скорость, нагрузка, присутствие влаги, конструкция смазочного устройства и т. д. Можно указать, что при правильном применении рекомендуемых смазок смена смазки с точки зрения ее работоспособности в узле трения редко бывает необходимой. Ухудшение качества смазки в процессе работы в узлах трения бывает связано с особо жесткими условиями применения (высокие скорости или температуры, запыленная атмосфера, высокая влажность и т. д.). В таких случаях при периодических осмотрах узлов трения следует определять оптимальные сроки смены смазочных материалов. Во время осмотра свежую смазку дозаправляют в узлы трения, а качество старой эксплуати-

рующейся смазки определяют по внешнему виду смазки, выдавливаемой при дозаправке из узла трения.

Смазки, применяемые в подшипниках качения (табл. 138), не должны содержать механических, абразивных примесей, наполнителей, а также излишков воды, свободных кислот или щелочей.

Приведенные выше требования к качеству смазок охватывают основные случаи, но не учитывают подшипников качения, работающих при очень высоких нагрузках и скоростях, а также в условиях повышенной влажности.

Таблица 138

Требования к качеству консистентных смазок для подшипников качения

Показатели	Консистентные смазки				Методы оценки
	общего назначения	высокотемпературные	среднетемпературные	низкотемпературные	
Температуры применения, °С	—40÷120	—20÷150	0÷95	—55÷65	—
Пенетрация после 60-кратного перемешивания	250—350	200—300	220—300	260—320	ASTM D217-48
Химическая стабильность—снижение давления в бомбе прибора Норма-Гофман за 500 час. в $кГ/см^2$, не более	0,7	0,7	0,7	0,35	ASTM D942-47T
Сопротивление вращению подшипников — время оборота подшипника в сек., не более	10 (при —40°)	—	—	5 (при —55°)	Тех. бюлл. ABEC-NLGI № 1
Водоупорность (вымываемость водой) в %, не более	50	—	50	20	Спецификация AN-G-25, метод F4f, измен. 1
Температура каплепадения в °С, не менее	150	175	150	150	ASTM 566-42
Коллоидная стабильность (отделение масла) в %, не более	5 (в течение 50 час. при 100°)			5 (30 час. при 100°)	Спецификация AN-G-25, метод F4f, измен. 1
Испаряемость в %, не более	5 (в течение 50 час. при 100°)			2 (20 час. при 100°)	ASTM D972-48T
Содержание механических частиц в 1 $см^3$, не более	5000 (диаметром от 5 до 20μ), 2000 (диаметром от 20 до 50μ), 50 (диаметром от 50 до 75μ).				Метод ASTM
Механическая стабильность — пенетрация после 100 000-кратного перемешивания, не более	375	350	350	375	ASTM D217-48

Рассмотренные выше консистентные смазки могут применяться обычно как в шариковых, так и в роликовых подшипниках. Специфические требования к качеству смазок для роликовых подшипников заключаются в том, что их пенетрация при 25° до перемешивания должна быть в пределах 300—400.

Смазки широкого назначения

Обычно принято, хотя и без достаточных к тому оснований, рассматриваемые в этом разделе смазки называть «универсальными». Кипп [19] рекомендует использовать термин «многофункциональные консистентные смазки».

Многие исследователи считают, что консистентные смазки широкого назначения еще не созданы. Однако они не могут отрицать того факта, что значительная часть потребителей, в том числе министерство обороны США, применяет такие смазочные материалы в больших количествах.

При подборе универсальных консистентных смазок можно использовать работы Киппа [19], Фрезера и Спунера [14], а также Мак Леннана и Амотта [22].

Ценные указания по подбору многофункциональных консистентных смазок приведены в цитируемой ниже спецификации фирмы Aluminum Company of America.

1. Универсальные смазки должны быть пригодны для смазывания трущихся поверхностей подшипников качения и скольжения, а также узлов трения шасси автомобилей в различных условиях эксплуатации.

2. Эти смазки должны удовлетворять приводимым ниже требованиям к их качеству:

а) пенетрация от 265 до 295;

б) вымываемость при испытании по методу Военно-морского флота 14-L-5 при 60—65° не выше 2,5%;

в) увеличение пенетрации после 60- и 10 000-кратного перемешивания не более 15%;

г) снижение пенетрации после 60- и 10 000-кратного перемешивания не более 10%;

д) увеличение микропенетрации при испытании в роликовом приборе Шелл не более 50 пунктов, но не более 50% от исходного значения; снижение пенетрации при таком же испытании не более 10% от исходного значения;

е) температура каплепадения не ниже 175°;

ж) снижение давления при определении химической стабильности в приборе Норма-Гофман при 100° в течение 100 час. не более 0,7 *кГ/см*^{2}.

После трехчасового испытания на стенде при высоких температурах смазка не должна разжижаться. При охлаждении до комнатной температуры после окончания испытания она не должна приобретать резиноподобную или липкую текстуру.

Консистентная смазка должна выдерживать испытание на стенде для подшипников колес автомобилей при 430 и 660 *об/мин*.

Указанные испытания, если это не оговорено особо, проводятся в соответствии со стандартными методами ASTM. Рекомендуемый комплекс методов оценки позволяет сопоставлять между собой различные смазки, а также определять, удовлетворяют ли они соответствующим спецификациям. Стенд для испытания смазок при высоких температурах не относится к стандартным приборам. В связи с этим уместно привести здесь его краткое описание.

По сути дела стенд представляет собой шарикоподшипник с неподвижно закрепленной внешней обоймой. Внутренняя обойма подшипника приводится во вращение со скоростью 4677 *об/мин*. Испытание смазок при температуре 150—160° продолжается в течение 6 час.

Следует обратить внимание на то, что требования к качеству смазок в рассмотренной спецификации основаны в первую очередь на стендовых испытаниях консистентных смазок.

Смазки для шасси автомобилей

В качестве смазочных материалов для узлов трения шасси автомобилей с успехом могут применяться разнообразные консистентные смазки. Вследствие этого точные спецификации или рекомендации по подбору таких смазок дать невозможно. Технический комитет по топливам и смазочным материалам Американского общества автомобильных инженеров (SAE) дает следующее определение смазочных материалов для узлов трения шасси автомобилей: «Этот термин относится к смазкам с консистенцией, обеспечивающей их заправку при помощи солидолонагнетателей через пресс-масленки в различные узлы трения шасси автомобилей и тракторов».

Естественно, что весьма отличные по свойствам смазочные материалы подходят под указанное выше определение. В качестве смазок для шасси в разное время успешно применяли смазки, отличающиеся друг от друга по консистенции, температуре каплепадения, водоупорности, стабильности к окислению, типу мыла или загустителя, а также по вязкости масла, на котором они изготовляются. Чтобы установить, какие консистентные смазки могут наиболее эффективно использоваться в узлах трения шасси, необходимо проанализировать условия их применения.

Смазочные материалы для шасси работают обычно при температуре окружающего воздуха. Следовательно, высокая температура каплепадения или хорошая термическая стабильность не имеют особого значения при подборе таких смазочных материалов.

Эти смазки редко хранятся на складах в течение длительного времени. Срок их службы в узлах трения не превышает нескольких недель. Таким образом, стабильность смазок к окислению в течение длительного периода также не имеет в рассматриваемом случае существенного значения.

В связи с тем, что смазки для шасси подвергаются воздействию воды (при проезде автомобиля по мокрой дороге или во время его мойки), желательно, чтобы они обладали достаточной водоупорностью. Следует, однако, иметь в виду, что если автомобили не пересекают водные преграды, то даже смазки с плохой водоупорностью редко полностью вымываются из узлов трения. Сказанное в первую очередь относится к смазкам, приготовленным на высоковязких маслах.

Ввиду того, что детали узлов трения шасси автомобилей движутся с малыми скоростями, для производства соответствующих смазок не рекомендуется использовать маловязкие масла.

Кроме того, узлы трения шасси (особенно втулки рессор) работают в условиях высоких нагрузок. Это в свою очередь указывает на целесообразность использования в узлах трения шасси смазок, приготовленных на высоковязких маслах.

Одной из важнейших характеристик смазок является их прокачиваемость при низких температурах. Минимальные температуры применения смазок для шасси определяются климатической зоной, в которой эксплуатируются автомобили. Летом в средней климатической зоне практически можно применять консистентные смазки с пенетрацией от 265 до 295. При отрицательных температурах необходимо иметь смазки с пенетрацией от 310 до 340. Вязкость смазочного масла оказывает большое влияние на прокачиваемость консистентных смазок при низких температурах. Как правило, консистентные смазки, предназначенные для применения при отрицательных температурах, должны приготовляться на маслах вязкостью не выше 15 *сст* при 100°.

При подборе смазок для узлов трения шасси автомобилей следует руководствоваться указаниями заводов-изготовителей автомашин. Некоторые из них приведены в табл. 139.

Таблица 139

Спецификации на консистентные смазки для узлов трения шасси автомобилей

Спецификация	Пенетрация после 60-кратного перемешивания	Вязкость входящего в состав смазки масла при 37,8°, *сст*	Тип мыльного загустителя	Температура каплепадения, °С	Содержание воды в %, не более
VV-G-632	310—340	Не менее 160	Na, Ca или Al	Не менее 95	2
Форд М632	320—350	60—65	Ca	90—100	—
GM4640M	300—350	65—110	Ca	—	1
GM4647M	350—390	65—110	Не растворимый в воде	—	1
GM4612M	350—390	Не более 880 (не менее 30 при 100°)	Ca	—	1

Смазки для подшипников ступиц колес автомобилей

По вопросам подбора и применения консистентных смазок для подшипников ступиц колес транспортных машин высказано много противоречивых мнений. Несмотря на это, подбор смазочных материалов для подшипников ступиц колес может быть достаточно надежно обоснован. Прежде всего рассмотрим основные факторы, определяющие условия работы смазочных материалов в ступицах колес автомобилей.

Вследствие выделения тепла при торможении автомобиля подшипники ступиц колес работают при повышенных температурах. Наиболее высокие температуры характерны для ступиц колес грузовых автомобилей, особенно при их эксплуатации в горной местности. В таких условиях эксплуатации температуры в ступице могут превышать 120°. Учитывая высокие эксплуатационные температуры, в ступицах колес следует применять консистентные смазки с высокой температурой плавления и хорошей химической стабильностью.

Если есть опасность попадания воды в подшипники ступиц колес, желательно использовать достаточно водоупорные консистентные смазки. Однако водоупорность не является решающим фактором при подборе смазок для ступиц колес автомобиля. Об этом свидетельствует широкое применение для этих целей натриевых смазок.

Химическая стабильность является важным фактором при подборе смазочных материалов для подшипников колес автомобилей, что связано с целесообразностью возможно более редкой замены смазок в этих узлах трения. Некоторые водители грузовых автомобилей считают возможным сменять смазку в ступицах колес после пробега в 160 000 *км* и даже вовсе не менять смазку до выхода из строя тормозов.

Механическая стабильность смазок для ступиц колес имеет существенное значение в связи с опасностью вытекания механически не стабильных смазок на тормозные барабаны.

Наряду с физико-химическими и механическими характеристиками при подборе консистентных смазок для ступиц колес автомобилей необходимо учитывать результаты стендовых испытаний. Один из стендов для испытания смазок, известный ранее под названием «установка CRC для испытания подшипников ступиц колес», в настоящее время намечен к стандартизации в ASTM [1]. Описание этого стенда приведено в работе Адамса [1].

[1] Метод утвержден в качестве рекомендуемого в 1953 г. — ASTM D1263-53T [32].

При проведении эксплуатационных испытаний смазок в ступицах колес автомобилей следует учитывать указания Хеммингуэя и Прудфута о том, что многообразие факторов, влияющих на оценку качества смазок в условиях применения, не позволяет делать каких-либо широких выводов в результате небольших по объему испытаний.

Для лучшего понимания вопросов, связанных с подбором смазок для ступиц колес, целесообразно ознакомиться со спецификациями автомобильных заводов на соответствующие смазочные материалы. Некоторые из этих спецификаций приведены в табл. 140.

Таблица 140

Спецификации на консистентные смазки для подшипников ступиц колес автомобилей

Спецификация	Пенетрация после 60-кратного перемешивания	Вязкость входящего в состав смазки масла при 98,9°, *сст*	Тип мыльного загустителя	Температура каплепадения в °С, не менее	Содержание воды в %, не более
VV-G-632	265—295	15—20	Na, Na и Ca или Al	150	1,5
2-108	265—295	Не менее 15	То же	150	1,5
Форд М4702	265—295	15—20	Na или Na и Ca	150	1,5
GM4613M	260—310	Не менее 35	Na	—	Следы
GM4616M	270—300	15—20	Na и Ca		0,5
GM4617M	255—280	60—70 при 37,8°	Na и Ca	—	Следы
Тимкен[1]	—	15—20	Na и Ca	—	0,5

[1] Пенетрация консистентной смазки при введении в подшипники должна быть не ниже 250, после 60-кратного и 5000-кратного перемешивания в мешалке от пенетрометра не более 300 и 320 соответственно. В хорошо герметизированных ступицах колес могут применяться консистентные смазки с пенетрацией от 310 до 340 (до и после перемешивания).

Смазки для сельскохозяйственных машин

Большинство сельскохозяйственных машин смазывают консистентными смазками общего назначения, применяемыми обычно для узлов трения шасси автомобилей. Консистентные смазки в узлах трения сельскохозяйственных машин являются не только антифрикционными, но и уплотнительными смазочными материалами, обеспечивающими герметизацию узлов трения и предотвращающими попадание в них грязи и пыли. С этой точки зрения более целесообразно использовать смазки, имеющие пенетрацию не выше 340, а еще лучше 295.

В Канаде и в северной части США обычно применяют летнюю и зимнюю консистентные смазки для узлов трения сельскохозяйственных машин. Летний сорт изготовляют на более вязком масле. Пенетрация зимних смазок лежит в пределах от 310 до 385, а летних от 265 до 295.

Смазки общего назначения обеспечивают нормальную работу большинства сельскохозяйственных машин. В некоторых случаях, однако, лучшие результаты дает применение специальных смазок.

Смазки для строительных механизмов

Некоторые из рассмотренных выше узлов трения конструктивно включены в различные строительные механизмы. Поэтому ранее данные рекомендации по подбору консистентных смазок частично могут быть отнесены и к строительным механизмам.

Для строительных механизмов достаточно широко используют смазки тех же типов, что и применяемые в узлах трения шасси автомобилей.

Эти смазки, как известно, изготовляются на средне- и высоковязких маслах. Наряду с ними применяют консистентные смазки, предназначенные для подшипников качения, смазки канатов, зубчатых передач и т. д.

В некоторых узлах трения мощных экскаваторов (подшипники рукоятки ковша) целесообразно применять противозадирные смазочные материалы. В движителях шагающих экскаваторов необходимо использовать смазочные материалы, отличающиеся высокой адгезией. В некоторых случаях в состав таких смазок включают порошкообразные металлы.

Смазочные материалы для катков гусеничных машин, использующихся при строительных работах, рассмотрены ниже.

Смазки для водяных насосов автомобилей

В узлах трения водяных насосов обычно применяют специальные водостойкие смазки с хорошими герметизирующими свойствами. Могут быть рекомендованы также плотные масленочные смазки. Лучшие результаты дает применение специальных сортов смазок для водяных насосов. Такие смазки готовят на маслах вязкостью от 20 до 65 *сст* при 37,8°. Пенетрация этих смазок лежит в пределах от 130 до 175, а температура каплепадения превышает 100°.

В ряде спецификаций указывается, что смазки для водяных насосов должны загущаться кальциевыми мылами. Однако установлено, что применение некоторых других загустителей также дает удовлетворительные результаты. Одна из товарных смазок рассматриваемого типа приготовляется на бариевых мылах.

Карданные смазки

Подбор консистентных смазок для карданных шарниров во многом определяется конструктивными факторами. На машинах очень старых моделей для смазки карданных шарниров использовали длинноволокнистые смазки, приготовленные на высоковязких маслах. В частности, широко применяли натриевые смазки с пенетрацией от 220 до 250, приготовленные на высоковязких маслах (20—40 *сст* при 100°).

Современные карданные шарниры с успехом смазывают волокнистыми консистентными смазками, предназначенными для применения в подшипниках ступиц колес. Эти смазки могут быть приготовлены на маслах вязкостью от 65 до 165 *сст* при 37,8° и имеют пенетрацию порядка 220—295.

Карданные шарниры с игольчатыми подшипниками оборудуются пресс-масленками и смазываются высококачественными смазками для шасси автомобилей.

Тракторные смазки

Ввиду многообразия конструкций тракторов термин «тракторная смазка» требует уточнения.

В узлах трения легких садово-огородных тракторов могут применяться обычные смазки, используемые в узлах трения шасси автомобилей. Сказанное относится также к большинству других типов тракторов, используемых в сельском хозяйстве.

Тракторная компания «Катерпиллер» характеризует смазочные материалы для катков гусеничных тракторов следующим образом: «Эти смазочные материалы при обычных температурах представляют собой полужидкие, нетепидные, липкие смазки. Такие же смазки рекомендуются для применения во всех узлах трения тракторов, оборудованных пресс-масленками с кнопочной головкой».

Фирма Allis-Chalmers Manufacturing Company разработала спецификацию на консистентную смазку для роликовых опорных подшипни-

ков ленивцев и поддерживающих катков. В этой спецификации указано: «*При эксплуатации смазка не должна нарушать нормальную работу* уплотнений из синтетического каучука. Смазка должна оставаться достаточно механически и химически стабильной в течение не менее 5000 час. работы трактора или трехлетней ее эксплуатации в узле трения».

В спецификации предусмотрены следующие требования к качеству смазок.

Пенетрация после перемешивания:	
60-кратного	355—385
10 000-кратного, не более	400
Температура каплепадения в °С, не менее	80
Содержание воды в %, *не более*	1,0
Кислотность или щелочность в %, не более	0,3
Наполнители	Отсутствие
Испытание на коррозию медных пластинок	Выдерживает
Химическая стабильность, снижение давления в бомбе прибора Норма-Гофман в течение 100 час. при 100° в *кГ/см²*, не более	0,35
Вязкость масла, входящего в состав смазки, при 55°, в *сст*	25—40
Анилиновая точка масла, входящего в состав смазки, в °С, не менее	105

В большинстве случаев консистентные смазки для тракторов изготовляют на маслах вязкостью при 98,9° не менее 15 *сст*. Их пенетрация лежит в пределах 310—385.

Следует указать, что один сорт смазки часто не обеспечивает нормальной работы всех узлов трения трактора. Фирма Caterpillar Tractor Company рекомендует для *подшипников качения тракторов специальную* коротковолокнистую смазку, сохраняющую работоспособность при температурах до 150° и скоростях вращения до 3000 *об/мин*. При эксплуатации тракторов используют также смазки для водяных насосов.

Смазки для подшипников качения на железнодорожном транспорте

Подшипники качения широко используются взамен подшипников скольжения в буксах железнодорожных вагонов и локомотивов. Хотя, по данным Роквелла [26], использование консистентных смазок взамен *жидких масел все еще* находится в стадии эксперимента, однако имеются сведения о подготовке спецификации американской железнодорожной ассоциации (AAR) на смазку для железнодорожных подшипников качения.

Целесообразно рассмотреть условия применения и некоторые требования к консистентным смазкам для железнодорожных подшипников качения. Приводимые ниже данные взяты из материалов объединенного комитета AAR-AFBMA [27].

1. Эксплуатационные температуры составляют 37,8—120°. Минимальная температура применения или температура запуска равна —50°.

2. Срок службы смазки в узле трения достигает трех лет (при периодическом пополнении его смазкой в течение этого периода).

3. *Смазки должны быть химически и механически* стабильными, чтобы создавалась и сохранялась смазочная пленка на трущихся поверхностях подшипников и отсутствовало чрезмерное вытекание смазки из узла трения.

4. Удельные давления в подшипниках невелики, в связи с чем нет необходимости в применении противозадирных смазок.

5. Консистентные смазки должны защищать подшипники от коррозии при длительных стоянках вагонов или локомотивов.

6. Чтобы легче было обнаружить загрязнение смазок, желательно применять слабоокрашенные консистентные смазки.

Важное значение имеет смешиваемость различных типов консистентных смазок между собой.

Коллинс и Рели [11] утверждают, что применение в железнодорожных подшипниках качения консистентных смазок с пенетрацией от 355 до 385, особенно натриевых, дает наилучшие результаты. Большое значение имеют антиокислительные свойства (химическая стабильность) железнодорожных смазок.

Для смазки узлов трения генераторов и электромоторов, устанавливаемых на дизель-электрических локомотивах и электровозах, требуются незначительные количества консистентных смазок для шариковых и роликовых подшипников.

Смазочные материалы для тросов и канатов

Для смазки канатов и тросов могут применяться тяжелые остаточные масла различной вязкости в зависимости от температуры, при которой эксплуатируются канаты или цепи. Ниже указаны рекомендуемые величины вязкости канатных масел.

Температуры применения масла:	Вязкость при 98,9°, *сст*:
нормальные	95—120
повышенные	195—260
высокие	395—640
особые случаи (цементные печи, прокатные станы) . . .	650—1200

Перед смазкой или пропиткой канатов смазочные материалы подогревают и разбавляют легколетучими растворителями. Благодаря этому смазка легко проникает в глубь канатов. После испарения растворителя отдельные проволочки, образующие трос или волокна канатов, остаются покрытыми тонким слоем вязкой смазки.

Иногда в канатные смазки, предназначенные для применения в тяжелых условиях эксплуатации, добавляют свинцовые мыла.

В качестве смазочного материала для канатов можно применять также петролатум, в который вводят антикоррозионные присадки. Целесообразно использовать петролатумы с температурой плавления выше 60°. Перед применением петролатум расплавляют. Следует отметить, что канатные смазки на основе петролатума легче вытекают из канатов, чем тяжелые остаточные масла.

Смазочные материалы для открытых шестеренчатых передач

В связи с тем, что некоторые тяжелые остаточные масла выпускаются заводами консистентных смазок, мы считаем необходимым рассмотреть рекомендации по применению таких смазочных материалов.

Американская ассоциация заводов-производителей шестерен (AGMA) разработала спецификации на смазки для закрытых и открытых шестеренчатых передач. Приведенные ниже рекомендации взяты из спецификации AGMA 250. 01, июнь 1946.

Смазочные материалы для открытых шестерен должны иметь высокую адгезию и хорошо прилипать к поверхности шестерен. Иногда вязкие смазочные материалы разбавляют летучими растворителями и наносят на поверхность шестерен распылением. После испарения растворителя шестерни остаются покрытыми равномерным слоем смазки.

В червячных передачах применяют смазочные материалы, содержащие свинцовые мыла. Такие смазки способны выдерживать высокие удельные давления.

Рекомендуемые ниже смазочные материалы могут применяться в открытых шестеренчатых передачах всех типов, за исключением червячных передач.

Температура применения, °С	Вязкость при 98,9° смазочного материала для открытых шестеренчатых передач	Способ нанесения смазки
От —20 до 40	195—260	В горячем виде, намазыванием щеткой или лопаткой
От 40 до 65	400—550	В горячем виде
	195—260	На холоду

В закрытых шестеренчатых передачах целесообразно применять менее вязкие смазочные материалы. Смазочные материалы для тяжелонагруженных шестеренчатых передач должны содержать противозадирные присадки.

Авиационные смазки

Обычные консистентные смазки непригодны для применения в узлах трения самолетов. При полетах на большой высоте температуры применения смазок понижаются до $-55 \div -75°$. В то же время авиационные консистентные смазки, удовлетворительно работающие при низких температурах на больших высотах, должны одновременно обеспечивать нормальную работу узлов трения при средних и повышенных температурах.

В авиационных механизмах необходимо применять специальные консистентные смазки. Большинство авиационных смазок изготовляют на синтетических смазочных жидкостях. На самолетах гражданской авиации применяют те же сорта смазочных материалов, что и на боевых самолетах. В настоящее время применяют следующие авиационные смазки.

1. Авиационная консистентная смазка широкого назначения, выпускаемая по спецификации MIL-L-7711 (ранее AN-G-15), предназначенная для применения в подшипниках качения, шестеренчатых передачах и подшипниках скольжения. Смазка сохраняет работоспособность в достаточно широком диапазоне температур. На долю этой смазки приходится до 90% от всех потребляемых консистентных смазок на самолетах гражданских авиалиний, эксплуатирующихся в различных районах земного шара. Авиационная смазка широкого назначения применяется в узлах трения сервомоторов, электромоторов, топливных насосов, инверторов, механизмов подъема шасси, магнето, воздушных винтов и иногда в подшипниках колес. Она используется также для смазки механизмов несущего винта вертолетов. Следует указать, что рассматриваемая смазка не может все же обеспечить работу всех узлов трения самолетов.

2. Низкотемпературная авиационная консистентная смазка, выпускаемая по спецификации MIL-G-3278 (ранее AN-G-25), предназначена для ряда авиационных механизмов и приборов. Эта смазка, изготовляемая на синтетических маслах, сохраняет работоспособность в интервале температур от —55 до +120°, а кратковременно даже до +150°.

За исключением некоторых случаев, рассмотренных ниже, смазку MIL-G-3278 применяют в узлах трения системы управления боевых самолетов, аэрофотоаппаратуры, радиооборудования, авиавооружения, а также во всех узлах трения, где необходимо сохранение минимальных сопротивлений движению при низких температурах.

Низкотемпературная авиационная смазка используется в подшипниках сервомоторов, устанавливаемых на высотных гражданских самолетах.

3. Авиационная консистентная смазка для крайне низких температур, выпускаемая по спецификации MIL-G-7421, предназначена для примене-

ния при очень низких температурах в авиационных механизмах, где необходимо сохранение низких крутящих моментов. При применении этой смазки авиационные механизмы могут работать при температурах от —75 до +105°, а кратковременно до +120°.

Эту смазку применяют в механизмах, обдуваемых воздухом при полетах на больших высотах, а также в агрегатах с низкими пусковыми крутящими моментами, работающими при температурах —55° и ниже. К таким механизмам, устанавливаемым главным образом на высотных бомбардировщиках, относятся небольшие маломощные электромоторы, автопилоты, сервомоторы и электронная аппаратура. Рассматриваемая консистентная смазка находит применение в открытых механизмах реактивных истребителей и может использоваться в некоторых узлах трения гражданских стратосферных самолетов.

4. Противозадирная низкотемпературная авиационная консистентная смазка, выпускаемая по спецификации MIL-G-7118 (ранее AN-G-10), предназначена для авиационных редукторов, винтовых передач сервомоторов и других тяжелонагруженных механизмов.

В спецификации MIL-G-7118 указывается: «Эта смазка не предназначена специально для применения в подшипниках качения, однако она может эффективно применяться в тяжелонагруженных шариковых и роликовых подшипниках».

5. Авиационная графитная консистентная смазка, выпускаемая по спецификации MIL-G-7187, представляет собой авиационную смазку широкого назначения MIL-L-7711 с добавкой 4,5—5,5% графита. Она предназначена для тяжелонагруженных механизмов, работающих с периодическими остановками, например, шестеренчатых передач сервомоторов, тихоходных подшипников скольжения, а также для смазывания трущихся поверхностей. Входящий в состав смазки графит предотвращает заедание трущихся деталей в случае недостаточной подачи к ним смазки. Эта смазка имеет узкое назначение и не рекомендуется для применения в подшипниках качения.

6. Высокотемпературная авиационная консистентная смазка, выпускаемая по спецификации MIL-L-3545 (ранее AN-G-5a), предназначена для применения в скоростных высокотемпературных подшипниках в тех случаях, когда сопротивления их вращению при низких температурах не имеют особого значения, например, в подшипниках генераторов, магнето, электромоторов и иногда в подшипниках колес самолетов. Несмотря на то, что эта консистентная смазка сохраняет работоспособность в течение длительного времени при температурах 135—150°, ее не рекомендуется использовать при более высоких температурах. Для вспомогательных механизмов и сервомоторов, устанавливаемых на реактивных двигателях, требуются консистентные смазки, работоспособные при температурах до 175—205° и выше.

Рубин и Мостеллер [27а] утверждают, что в технических условиях на современное электронное оборудование, разработанных ВВС США в 1952 г., указывается, что смазочные материалы должны обеспечивать работу этих механизмов при температурах от —65 до 205° и выдерживать кратковременное повышение температуры до 230°.

По данным Свакона и его сотрудников [29а], некоторые из консистентных смазок, разработанных по заданию ВВС США, обеспечивают в течение 500 час. работу подшипников при 230° и скорости вращения 10 000 *об/мин*.

7. Бензиноупорная консистентная смазка, выпускаемая по спецификации MIL-L-6032 (ранее AN-G-14), не растворима в бензинах и смазочных маслах. Она применяется в подшипниках топливных насосов, для герметизации соединений топливопроводов и для набивки сальниковых уплотнений.

В гражданской авиации используются бензиноупорные смазки других типов.

8. Консистентная смазка для пневматических систем, выпускаемая по спецификации MIL-G-4343, предназначена для герметизации зазоров между движущимися резиновыми и металлическими деталями пневматических систем. Эту смазку применяют для смазки цилиндров стоек шасси, а также для герметизации соединения между фонарем кабины пилота и корпусом самолета.

При эксплуатации боевых самолетов используют все перечисленные выше авиационные консистентные смазки. В самолетах гражданской авиации, особенно летающих на небольших высотах, можно использовать в качестве единой смазки авиационную смазку общего назначения MIL-L-7711.

Некоторое применение находят авиационные смазки, не предусмотренные государственными спецификациями. Например, в подшипниках колес гражданских самолетов применяют высококачественную натриевую консистентную смазку.

Индустриальные смазки

Подбор консистентных смазок для индустриальных механизмов представляет более серьезную проблему, чем это кажется с первого взгляда. Поуп [24] рекомендует: «Прежде всего необходимо уяснить требования, предъявляемые к качеству смазки. После этого подбор смазочного материала составляет относительно несложную задачу». Следует указать, что поскольку каждая смазка имеет свои недостатки, подбирать смазочные материалы нужно осторожно. Ниже приводятся рекомендации фирмы The Timken Roller Bearing Company [30] по подбору смазок для индустриальных механизмов.

«Консистентные смазки, применяемые в стандартных роликовых подшипниках, получают загущением очищенного минерального масла высококачественными мылами. Они не должны содержать свободных кислот, щелочей и абразивных наполнителей. Требуемая консистенция смазок зависит от температуры и других эксплуатационных факторов.

Основные требования к качеству смазки следующие.

Испытание на коррозию: полированные медные или стальные пластинки после выдержки в консистентной смазке в течение 24 час. не должны изменять свой цвет.

Содержание воды: не более 1%.

Зольность: не более 2%.

Коллоидная стабильность: консистентная смазка не должна выделять масла как при хранении, так и в процессе применения.

Водоупорность: при применении во влажной среде и при низких температурах следует использовать водоупорные консистентные смазки.

Термическая стабильность: смазки, применяемые при высоких температурах, должны иметь высокую температуру плавления (натриевые или литиевые смазки).

Масло, на котором изготовляется консистентная смазка, должно удовлетворять следующим требованиям.

Температура вспышки: не менее 170°.

Температура воспламенения: не менее 195°.

Вязкость при 37,8°: не менее 40 *сст*».

В той же инструкции [30] имеются дополнительные указания, касающиеся подбора смазочных материалов для подшипников:

«При выборе смазочного материала необходимо учитывать размер подшипника, скорость, температуру, нагрузку и другие эксплуатацион-

ные факторы. Во всех случаях нужно ориентироваться на наиболее напряженные условия работы. В подшипниках внешним диаметром до 15 *см*, работающих при скоростях не выше 1000 *об/мин*, в обычных эксплуатационных условиях можно использовать кальциевые или натриевые смазки с пенетрацией, лежащей в пределах 265—310. При эксплуатации подшипников во влажной среде рекомендуется применять водоупорные консистентные смазки (кальциевые, литиевые или бариевые).

При скоростях вращения подшипников, превышающих 1000 *об/мин*, более целесообразно использовать не консистентные смазки, а масла. В скоростных подшипниках малых размеров успешно применяют консистентные смазки. Для обеспечения работы подшипников диаметром более 15 *см* при скоростях до 500 *об/мин* рекомендуется применять консистентные смазки с пенетрацией от 265 до 310.

Особое положение занимают подшипники, работающие при высоких температурах. Кальциевые смазки плавятся при температурах порядка 65—80°. Натриевые, литиевые и бариевые смазки сохраняют работоспособность при 95° и поэтому более пригодны для применения в условиях высоких температур. Выше 95° лучшие результаты дает применение масел».

Рекомендации по подбору смазочных материалов для узлов трения, работающих в тяжелых эксплуатационных условиях, следующие [30]. «Консистентные смазки, выпускаемые по приведенной ниже спецификации, обеспечивают нормальную работу тяжелонагруженных подшипников, в частности, они с успехом применяются в узлах трения современного металлургического оборудования.

При изготовлении консистентных смазок для тяжелонагруженных подшипников должны применяться высококачественные мыла и очищенные минеральные масла. Эти смазки не должны содержать коррозионноопасных веществ, песка, канифоли, парафина, талька, слюды, графита, глины и других наполнителей. Смазки должны удовлетворять следующим требованиям.

Испытание на коррозию: полированные медные или стальные пластинки после выдержки в смазке в течение 50 час. при рабочей температуре подшипников не должны изменять своего цвета.

Водоупорность: смазки должны иметь достаточную водоупорность применительно к условиям работы механизмов металлургического оборудования.

Содержание воды: не более 1%.

Минеральное масло, на котором изготовляется консистентная смазка, должно иметь следующие характеристики.

Температура вспышки: не менее 190°.

Температура воспламенения: не менее 220°.

Вязкость при 98,9°: не менее 15 *сст*.

Температура застывания: не выше 5°.

Смазка при испытании на машине трения Тимкен должна предотвращать задир при нагрузке 15 *кг* и скорости скольжения 122 *м/мин*.

В узлах трения некоторых прокатных станов применяют натриевые консистентные смазки, приготовленные в соответствии с приведенной выше спецификацией».

Наряду с роликовыми подшипниками в индустриальных механизмах имеется большое количество узлов трения других типов. В связи с этим при подборе индустриальных консистентных смазок следует пользоваться как только что рассмотренными инструкциями по применению, так и ранее приведенными рекомендациями по подбору смазок для подшипников качения, узлов трения шасси и т. д. Специфические требования к качеству отдельных индустриальных смазок и особенности их применения частично рассмотрены в следующих разделах. Там же даны ссылки на имеющуюся по этому вопросу литературу.

Смазки для особых условий применения

Высокотемпературные смазки. Немногие консистентные смазки сохраняют в течение длительного времени работоспособность при температурах выше 150° и особенно при более высоких температурах. Однако в некоторых случаях они с успехом применяются при 205° и выше.

Для получения высокотемпературных консистентных смазок в смазки с высокой температурой плавления (бариевые, литиевые, натриевые, натриево-кальциевые или стронциевые) вводят до 10% графита или несколько меньшее количество дисульфида молибдена. Однако такие смазки малопригодны для применения в подшипниках качения.

Кюри [12] описывает консистентные смазки, получаемые загущением силиконовых жидкостей газовой сажей. Эти смазки рекомендуются для применения в узлах трения горячих конвейеров, подшипниках печей и других тихоходных механизмах, работающих при температурах от 95 до 260°.

Группа исследователей [7], изучая проблему смазки шарикоподшипников электромоторов при высоких температурах, установила, что при температуре подшипников 150° и сроке смены смазки 4000 час. удовлетворительные результаты дает применение только литиевых консистентных смазок, приготовленных на силиконовых смазочных жидкостях.

Фитцсиммонс и сотрудники [13а] описывают консистентные смазки, загущенные фталоцианином меди. Эти смазки сохраняют работоспособность в течение длительного времени при 150°.

Как уже указывалось, высокая температура каплепадения не всегда свидетельствует о возможности использования консистентной смазки при высоких температурах.

Консистентные смазки для металлургического оборудования. В предыдущем разделе приведены спецификации на консистентные смазки для узлов трения металлургического оборудования. Поскольку такие смазки имеют весьма важное значение, целесообразно рассмотреть более подробно некоторые особенности их применения.

Специалисты по смазке на металлургических и других заводах стремятся к унификации консистентных смазок. Однако создание единой смазки для узлов трения различных металлургических установок далеко не простая задача. Здесь невозможно подробно рассмотреть условия работы смазок в узлах трения различного металлургического оборудования, поэтому мы лишь укажем основные типы смазок, используемые на металлургических заводах.

В узлах трения погрузочно-разгрузочных механизмов и механизмов доменных печей с успехом применяют смазки для шасси автомобилей. Наиболее часто для этой цели используют кальциевые консистентные смазки с пенетрацией от 310 до 340, приготовляемые на маслах вязкостью не более 15 *сст* при 98,9°. Консистентные смазки с пенетрацией от 265 до 295 обеспечивают лучшую герметизацию узлов трения, однако подача этих смазок на значительные расстояния по централизованной системе смазки связана со значительными трудностями. На некоторых заводах, расположенных в районах со значительными сезонными колебаниями температуры, применяют в зимнее время более мягкие смазки. На металлургических заводах эксплуатируется большое количество открытых шестеренчатых передач и стальных тросов. Для их смазки в обычных условиях эксплуатации могут применяться остаточные нефтепродукты вязкостью от 110 до 440 *сст* при 98,9°.

Многие механизмы работают на металлургических заводах при высоких температурах и подвергаются действию пыли и воды. Для этих условий могут быть рекомендованы различные смазки. Так, в механизмах коксовых печей применяют натриевую смазку, приготовленную на цилиндрстоке и имеющую пенетрацию от 265 до 295. В других механизмах

работающих при высоких температурах, используют некоторые бариевые и литиевые смазки, а также смазки, загущенные комплексными мылами. Некоторое распространение получили смазки на немыльных загустителях.

Опорные подшипники валков прокатных станов работают в условиях больших ударных нагрузок и очень высоких температур, что связано с нагревом валков, находящихся в контакте с раскаленным металлом. Скорости вращения этих подшипников также достаточно велики. В связи с особо тяжелыми условиями эксплуатации консистентные смазки, применяемые в узлах трения автомобилей, сельскохозяйственных машин и большинства индустриальных механизмов, не обеспечивают нормальной работы опорных подшипников прокатных станов.

В подшипниках качения прокатных станов применяют противозадирные консистентные смазки, обеспечивающие нормальную работу этих узлов трения при больших нагрузках. Обычно применяют кальциевые консистентные смазки с пенетрацией от 310 до 340, содержащие противозадирные присадки. Противозадирная присадка не должна вызывать коррозии меди и латуни при температурах до 100°. Консистентные смазки, применяемые в опорных подшипниках прокатных станов, не должны содержать наполнителей. Изготовлять их нужно на масле вязкостью не ниже 15 *сст* при 98,9°. Смазка должна иметь достаточную коллоидную стабильность, чтобы в мазепроводах, нагретых до 80°, не происходило отделения масла. Последнее требование имеет важное значение, поскольку мазепроводы с целью облегчения перекачки смазок в холодную погоду часто располагают вблизи горячих секций стана.

Консистентные смазки для подшипников скольжения, имеющихся в прокатных станах старых конструкций, не должны вымываться из узлов трения водой. В этом случае обычно применяют кальциевые смазки, содержащие 10% графита. В связи с тем, что такие консистентные смазки подаются к узлам трения по длинным мазепроводам, их пенетрация должна лежать в пределах 310—340.

Для смазки ряда механизмов, используемых на металлургических заводах, применяют обычные консистентные смазки. Например, в узлах трения электромоторов обычно используют натриево-кальциевые смазки для шариковых и роликовых подшипников.

Консистентные смазки для машин, используемых в пищевой промышленности. Для предотвращения утечки смазок узлы трения машин для переработки пищевых продуктов оборудуют особо надежными уплотнениями. Не допускается заполнение узлов трения смазкой более чем на 50%, а также подача смазок в узлы трения при повышенных давлениях.

В механизмах, работающих при нормальных температурах, обычно применяют алюминиевые, кальциевые или литиевые смазки, приготовленные на средневязких маслах (65—110 *сст* при 37,8°) с пенетрацией от 310 до 340. В хлебопекарной промышленности широко применяют литиевые и натриевые смазки с пенетрацией от 265 до 295.

В тех случаях, когда консистентная смазка может соприкасаться с влагой, например, на установках для розлива молока или безалкогольных напитков, применяют кальциевые или бариевые смазки. При возникновении опасности контакта консистентных смазок с органическими кислотами (переработка фруктов и овощей на консервных заводах) в их состав вводят нейтрализующие агенты, например, окиси магния или цинка.

В пищевой и медицинской промышленности используют светлоокрашенные консистентные смазки. Эти смазки готовят на белых маслах и слабоокрашенных мылах. В состав смазок вводят белые наполнители, например, окись цинка. В качестве смазочных материалов для оборудования пищевой промышленности используют светлый петролатум, а также лярд или животный жир.

Консистентные смазки для нефтепромыслового оборудования. В подшипниках скольжения или качения буровых механизмов применяют консистентные смазки для шасси с пенетрацией от 265 до 340, как правило, изготовляемые на маслах вязкостью не ниже 15 *сст* при 98,9°. Для смазки тросов, канатов и открытых шестеренчатых передач применяют чистые минеральные масла вязкостью 110—215 *сст* при 98,9°. В сальниковых уплотнениях используют консистентные смазки для водяных насосов.

В резьбовых соединениях буровых и обсадных труб чаще всего применяют кальциевые консистентные смазки с добавкой 10 ÷ 50% различных наполнителей (графита, порошкообразных металлов или их окислов).

Для смазывания узлов трения балансира, стояка главного привода и направляющих вибрационных сит применяют водоупорные консистентные смазки, например, масленочную смазку с пенетрацией от 265 до 295 или колесную смазку.

Некоторые узлы трения бурового механизма смазывают тяжелыми остаточными нефтепродуктами вязкостью 220—440 *сст* при 98,9°.

Консистентные смазки для горнорудного оборудования. Современные механизмы, применяемые в горнодобывающей промышленности, оборудованы герметизированными подшипниками качения. Тем не менее консистентные смазки должны дополнительно герметизировать такие узлы трения, препятствуя проникновению в них воды, грязи и пыли.

В узлах трения горнодобывающих механизмов следует применять водоупорные консистентные смазки, например, бариевые или кальциевые. Поскольку более плотные смазки обеспечивают лучшую герметизацию узлов трения, при эксплуатации механизмов в местах, где образуется много пыли, применяют смазки с пенетрацией не выше 295.

Тросы, канаты и открытые шестеренчатые передачи горнодобывающих машин смазывают жидкими маслами вязкостью от 110 до 440 *сст* при 98,9°.

Консистентные смазки для механизмов, используемых в цветной металлургии. Машины и механизмы, используемые в цветной металлургии, имеют много общего с обычным металлургическим оборудованием, вопросы смазки которого рассмотрены выше. При выплавке цветных металлов из руд многие узлы трения плавильных печей и другого оборудования работают при высоких температурах. Для обеспечения нормальной работы этих механизмов рекомендуется применять бариевые, литиевые или натриевые консистентные смазки.

Ввиду высокой пластичности цветных металлов при штамповке из них изделий нет нужды использовать противозадирные смазочные материалы, что необходимо при обработке давлением стальных заготовок. На заводах для прокатки цветных металлов в большинстве случаев широко применяют многофункциональные консистентные смазки.

Консистентные смазки для подъемно-транспортных машин. Большинство подъемников оборудовано электроприводами. В связи с этим основными смазочными материалами, используемыми при эксплуатации подъемно-транспортных машин, являются смазки для узлов трения электромоторов.

Для пропитки тросов подъемников применяют достаточно вязкие остаточные масла, не вытекающие из канатов. В противном случае возможна пробуксовка канатов по ведущим шкивам.

Обильная смазка направляющих рельсов для вагонеток и противовесов не рекомендуется. В этих случаях обычно применяют графитные масленочные смазки с пенетрацией от 135 до 205.

Плунжеры гидравлических подъемников смазывают раз в несколько недель остаточными смазочными маслами вязкостью около 215 *сст* при 98,9°.

Узлы трения эскалаторов, как правило, оборудуются пресс-масленками. В них используют консистентные смазки для шасси автомобилей.

Смазка подвесных двигателей. Шестеренчатые передачи в редукторах подвесных двигателей обычно смазывают специальной низкотемпературной кальциевой смазкой, отличающейся высокой водоупорностью. В продажу она поступает под наименованием «смазка для подвесных двигателей».

Консистентные смазки для текстильных машин. Для текстильных машин используют смазочные материалы, не оставляющие пятен при попадании на ткани. Такие смазки изготовляют на высокоочищенных белых маслах, загущаемых мыльными загустителями белого цвета. Широкое применение находят также водорастворимые натриевые консистентные смазки.

Нерастворимые консистентные смазки. Обычные консистентные смазки не могут применяться в контакте с некоторыми растворителями. Если нельзя избежать соприкосновения растворителя и смазочного материала при помощи соответствующих уплотнений, необходимо применять специальные смазки. Для изготовления таких смазок рекомендуется использовать касторовое масло или глицерин.

Имеются данные о том, что одна из консистентных смазок, приготовленных на силиконовых жидкостях [12], с успехом применяется в контакте с такими растворителями, как ацетон, метиловый и изопропиловый спирт, фурфурол и сероуглерод.

Смазки, стойкие к коррозионно-опасным агентам. Проблема смазки узлов трения, работающих в контакте с агрессивными химическими соединениями, может быть разрешена либо путем частой смены обычных смазок, либо путем применения химически стойких консистентных смазок. В состав химически стойких смазок, как правило, входят наполнители. В частности, можно указать, что в узлах трения консервных машин (подвергающихся воздействию органических кислот, содержащихся в овощах и фруктах) применяют смазки, содержащие окись магния или цинка.

Кюри [12] описывает силиконовую консистентную смазку, загущенную, по-видимому, силикагелем. Эта смазка успешно применяется в контакте с уксусной кислотой, ацетоном, метиловым и изопропиловым спиртом, формальдегидом, 93%-ной серной кислотой, фурфуролом, фосфорной кислотой, сероуглеродом, горячей водой и паром. Смазка используется в узлах трения насосов для перекачки таких коррозионноактивных продуктов, как растворы сульфата аммония в серной кислоте.

Важно указать на возможность применения фторуглеродов в качестве химически стойких смазочных материалов. Эти соединения инертны к действию окислителей и коррозионноопасных агентов. Лишь металлический калий или натрий при температурах около 200° и элементарный фтор при более низких температурах действуют на фторуглероды. Фторуглеродные смазки применяют в механизмах ракетных двигателей, работающих в условиях возможного контакта с концентрированной азотной кислотой.

Брикетные консистентные смазки. Конструкция некоторых узлов трения предусматривает применение твердых брикетных смазок. Такие смазочные материалы применяют в узлах трения бумажных машин, текстильных каландров и паровозов.

Консистентные смазки узкого назначения. Условия работы или конструкция отдельных узлов трения и механизмов требуют применения

специальных консистентных смазок узкого назначения. Все случаи применения подобных смазок перечислить невозможно, поэтому здесь приведены лишь некоторые характерные примеры.

Для смазки автомобильных рессор используют специальные рессорные смазки, выпускаемые по спецификациям автомобильных заводов. Обычно эти смазки готовят на кальциевых мылах с добавкой графита.

Для герметизации резьбовых соединений бурильных штанг или обсадных труб нефтяных скважин необходимы смазочные материалы, хорошо удерживающиеся в резьбе и уменьшающие трение при свинчивании и развинчивании этих соединений. Такие смазки применяют также при эксплуатации всех видов резьбовых соединений. В большинстве случаев специальные смазки для резьбовых соединений содержат значительные количества различных наполнителей.

Пневматические сверла часто смазывают жидкими или полужидкими смазочными материалами. Эти смазки должны хорошо эмульгировать воду. Для приготовления таких смазок используют масла с высокой температурой вспышки. Иногда в состав смазки вводят антикоррозионные присадки.

Консистентные смазки для железнодорожных воздушных тормозов не должны вызывать набухания резиновых манжет и прокладок, имеющихся в этих тормозах.

Некоторые специальные механизмы должны в течение длительного времени оставаться работоспособными при самых различных внешних температурах. Консистентные смазки, закладываемые в узлы трения подобных механизмов, не должны вызывать задержек при работе механизма, должны иметь хорошие защитные свойства и низкую испаряемость. Обычные консистентные смазки, изготовляемые на нефтяных маслах, не обеспечивают надежной работы подобных механизмов. Более удовлетворительные результаты дает применение консистентных смазок, изготовленных на синтетических смазочных жидкостях, и, в частности, смазок, выпускаемых по спецификациям MIL-G-3278 и MIL-G-15793.

Нормальная работа некоторых вакуумных и электронных приборов может быть обеспечена лишь при применении твердых смазочных материалов (графита или дисульфида молибдена).

5. ПРИМЕНЕНИЕ СМАЗОК В УЗЛАХ ТРЕНИЯ

Для обеспечения нормальной работы механизмы должны быть технически правильно смазаны. *Важное значение имеет методика заполнения* узлов трения смазками, а также количество смазки, заправляемое в эти узлы. Основные вопросы, связанные со смазкой машин и механизмов, рассмотрены ниже.

Смазки не могут устранить дефектов конструкции механизма

Неполадки, наблюдающиеся при работе машин и механизмов, связанные с их недостаточно совершенной конструкцией или неправильной сборкой, *не могут быть устранены даже при применении самых высококачественных* смазок. Это очевидное положение подчеркивает необходимость тщательной проверки монтажа и регулировки механизмов перед их смазкой.

Изучая рекламации, связанные с применением консистентных смазок, Бериш [6] пришел к выводу: «Более 95% всех неполадок в работе шариковых подшипников являются результатом дефектной сборки, ненормальных условий эксплуатации и аналогичных причин, которые могут быть обычно установлены при визуальном осмотре подшипника». Как указывается в одном из бюллетеней [29], из девяти случаев выхода подшипников из строя только один был обусловлен применением несоответствующей смазки.

Можно привести много примеров, иллюстрирующих приведенные выше положения. На рис. 201 показана вышедшая из строя после двух недель работы внутренняя обойма шарикоподшипника. Повреждения обоймы были в этом случае связаны с отсутствием свободы перемещения вала при его термическом расширении в эксплуатационных условиях.



Рис. 201. Повреждения поверхности внутренней обоймы шарикоподшипника, связанные с его неправильным монтажем (отсутствие возможности продольного смещения).

Карты смазки механизмов

В подавляющем большинстве случаев отдельные механизмы и машины имеют карты смазки. В картах смазки указываются все точки смазки машины, а также сроки смены и ассортимент необходимых смазочных материалов. Для наглядности карты смазки обычно выполняются в виде схем.

Механизмы, оборудованные централизованной системой смазки, более удобны в эксплуатации. В этом случае, даже не имея карты смазки, легко обеспечить своевременную подачу консистентных смазок во все узлы трения.

Сроки смены смазок

Периодичность смазки отдельных узлов трения обычно указывается в инструкциях по эксплуатации или картах смазки механизмов. В заводских условиях могут быть установлены единые сроки замены смазки в данной группе узлов трения (ежедневно, раз в месяц и т. д.).

Сельскохозяйственные машины должны смазываться не реже двух раз в течение рабочего дня.

Сроки смены смазок в узлах трения транспортных машин обычно устанавливают применительно к километражу их пробега. Большинство узлов трения легковых автомашин смазывают через 1600 *км* пробега, подшипники передних колес — через 16 000 *км*, а карданные шарниры — через каждые 32 000 *км*.

Смену смазки в узлах трения шасси грузовых автомобилей целесообразно проводить через 3200 *км*. Иногда смазку заменяют через 4000 *км*. Сроки смены смазки в подшипниках ступиц колес грузовых автомашин зависят от эксплуатационных условий. В картах смазки рекомендуется заменять смазку в этих узлах трения через 16 000 *км*, однако при эксплуатации грузовых автомобилей на шоссейных дорогах пробег автомобиля между сменами смазки увеличивают в несколько раз.

Узлы трения машин, устанавливаемых на консервацию, должны быть полностью заправлены смазкой.

Степень заполнения узлов трения смазками

Расход смазочных материалов при смазке тех или иных механизмов в первую очередь определяется конструкцией узлов трения. В то же время можно указать некоторые общие правила, касающиеся оптимальной степени заполнения узлов трения смазкой.

При заправке подшипников скольжения подачу смазочного материала продолжают до начала выдавливания старой смазки из зазоров узла трения.

Подача избытка смазки в подшипники качения недопустима. В инструкции AFBMA [5] указывается: «Не заправляйте доотказа смазываемые узлы трения. Смазка или масло будет вытекать через зазоры из переполненных узлов трения, загрязняя механизмы и машины. Плотная набивка смазочных материалов способствует перегреву узлов трения, что связано с интенсивным перемешиванием смазки. Сказанное в особенности относится к высокоскоростным механизмам.

Кармикаэл и Робинзон [8] исследовали влияние степени заполнения подшипника смазкой на его температуру при работе. Для испытания был использован шарикоподшипник диаметром 80 *мм*, приводимый во вращение со скоростью 3450 *об/мин*. Испытуемая масленочная смазка имела пенетрацию около 220—250. При наличии на трущихся деталях подшипника тонкого слоя смазки его температура составляла 38°. Если подшипник заполняли смазкой на $^1/_3$, $^2/_3$ и полностью, рабочие температуры достигали соответственно 39; 47 и 58°.

Один из специалистов по роликовым подшипникам советует [23]: «Не следует плотно набивать подшипники качения смазками, за исключением тех случаев, когда смазка может легко вытесняться из подшипника вдоль вала. При плотной набивке в результате интенсивного перемешивания и нагрева ускоряется выделение масла и порча консистентной смазки. Следует оборудовать узлы трения контрольными пробками, служащими для периодического удаления избытка смазки. Еще более целесообразно пользоваться пресс-масленками с контрольными отверстиями, автоматически препятствующими чрезмерно плотной набивке смазки в узлы трения. В случае наличия таких пресс-масленок или контрольных пробок набивка узлов трения должна проводиться до полного удаления старой смазки. Это способствует очистке подшипников от загрязнений и лучшей герметизации узла трения».



Рис. 202. Повреждения поверхности подшипника, связанные с плотной набивкой чрезмерно густой смазкой.

Контрольные пробки и пресс-масленки с *контрольными отверстиями* обычно обеспечивают заполнение подшипников смазкой на 50—65%. Чрезмерно плотная набивка густой смазкой приводит к увеличению сопротивления при запуске подшипников и способствует наволакиванию их рабочих поверхностей (рис. 202).

Выход из строя электромотора вследствие чрезмерно плотного заполнения его подшипников консистентной смазкой описан Поупом [24].

6. СМАЗКА АВТОМОБИЛЯ

Особенности смазки узлов трения автомобилей лучше всего рассмотреть применительно к его основным механизмам.

Смазка шасси автомобиля

Для заправки смазок в узлы трения шасси применяют солидолонагнетатели (шприцы) с ручным или механическим приводом. Заправку смазок следует производить в следующем порядке.

1. Перед заправкой чисто вытереть пресс-масленки.

2. При заправке ось наконечника шприца должна совпадать с осью пресс-масленки.

3. Смазка из шприца должна выдавливаться достаточно медленно.

4. После удаления старой смазки из узла трения, что проверяется по появлению в зазорах свежей смазки, шприц отсоединить от пресс-масленки.

Для подачи смазки к пальцам рессор необходимо иметь шприцы высокого давления. Если узлы трения подвески рессор смазывают через значительные промежутки времени, продавливание свежей смазки через зазоры существенно затрудняется. Для облегчения пропрессовки свежей смазки рекомендуется вывешивать заднюю часть автомобиля (разгружая тем самым рессоры) или покачивать автомобиль.

Резино-металлические втулки рессор (сайлент-блоки) консистентными смазками не смазывают.

При обслуживании узлов трения шасси следует иметь в виду, что во многие узлы смазку можно подавать только при низких давлениях. Важное значение имеет строгое соблюдение имеющихся в картах смазки автомобилей рекомендаций по заправке смазочных материалов. Подшипники качения и другие герметизированные узлы трения не должны подвергаться при заправке воздействию высоких давлений. Для смазки таких узлов трения часто применяют специальные шприцы. Существуют также переходники, присоединяемые к наконечнику шприца и обеспечивающие подачу смазки при пониженном давлении. Солидолонагнетатели могут обрудоваться редукционными клапанами, не допускающими повышения давления сверх 45—50 $кГ/см^2$, чтобы устранить опасность повреждения уплотнений.

Понятия «высокое давление» и «низкое давление» относительны. При смазке узлов трения автомобилей давления до 50 $кГ/см^2$ принято относить к «низким» давлениям. Большинство насосов высокого давления подает консистентную смазку в шприцы под давлением до 350 $кГ/см^2$. Иногда применяют еще более высокие давления, достигающие в отдельных случаях 1400 $кГ/см^2$.

Смазка ступиц колес автомобиля

В ступицах колес автомашин устанавливают как роликовые, так и шариковые подшипники. С точки зрения смазки тип подшипника, находящегося в ступице колеса, не имеет значения. Вопросы, связанные со смазкой подшипников ступиц колес, изучены еще недостаточно.

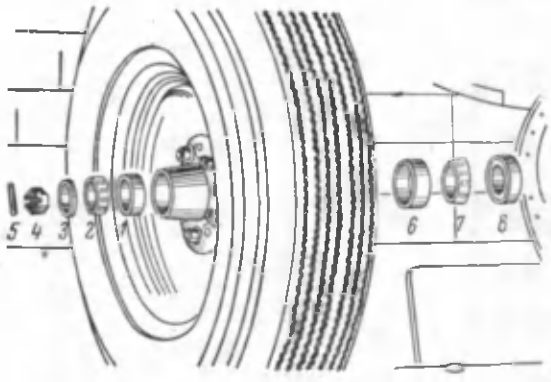


Рис. 203. Типичная конструкция ступицы переднего колеса автомобиля.

1 — обойма наружного подшипника; *2* — наружный подшипник; *3* — разрезная шайба; *4* — контргайка; *5* — шплинт; *6* — обойма внутреннего подшипника; *7* — внутренний подшипник; *8* — сальник.

Хеммингуэй [16] считает, что в этом случае качество смазки имеет второстепенное значение. Главную роль играет правильное заполнение узла трения смазочными материалами. Основные методы заправки консистентных смазок в ступицы колес рассмотрены ниже.

Прежде чем приступить к рассмотрению процесса смазки подшипников ступиц колес автомобиля, нужно обратить особое внимание на необходимость тщательной очистки узлов трения и использования смазок, не содержащих механических примесей. Во многих случаях выход подшипников ступиц колес из строя связан с попаданием в них песчинок или других абразивных частиц.

На рис. 203 показана типичная конструкция ступицы переднего колеса, оборудованного роликовыми подшипниками. На рисунке не показаны наружная и внутренняя крышки, которые служат для защиты ступицы от попадания в нее грязи и пыли.

Основными операциями при заправке подшипников колес консистентными смазками являются разборка, очистка деталей, заправка смазки, сборка и регулировка узла трения. Ниже приводится детальное описание этих операций.

Разборка

1. Подготовить чистые концы и чистый противень для деталей подшипника.
2. Снять наружную и внутреннюю крышки ступицы.
3. Вывесить колесо при помощи домкрата.
4. Расшплинтовать контргайку колеса.
5. Снять контргайку, удерживающую колесо.
6. Осторожно снять наружный подшипник и колесо.
7. Вынуть внутренний подшипник. Снять смазкоотражательное кольцо и убедиться в его сохранности.

Очистка

1. Дважды тщательно промыть все детали ступицы в керосине или лигроине.
2. Очистить ступицу и ось колеса от остатков смазки, пыли и грязи.
3. Обтереть подшипники и другие детали ступицы чистыми концами и высушить их на воздухе.

Полное удаление растворителя из подшипников до заправки в них свежей смазки имеет важное значение. Если сухие подшипники не будут немедленно заполнены смазкой, их следует защитить от попадания влаги и пыли.

Заправка свежей смазки

1. Заполнить чистые сухие подшипники рекомендуемой консистентной смазкой. В тех случаях, когда для набивки подшипников смазкой не применяют специальное механическое приспособление, показанное на рис. 204, необходимо обращать особое внимание на то, чтобы консистентная смазка заполнила всю внутреннюю полость подшипника. Все наружные поверхности подшипника необходимо покрыть тонким слоем смазки. Процесс заполнения подшипников смазкой вручную показан на рис. 205, *а*, *б*, *в*, *г*, *д*, *е*.

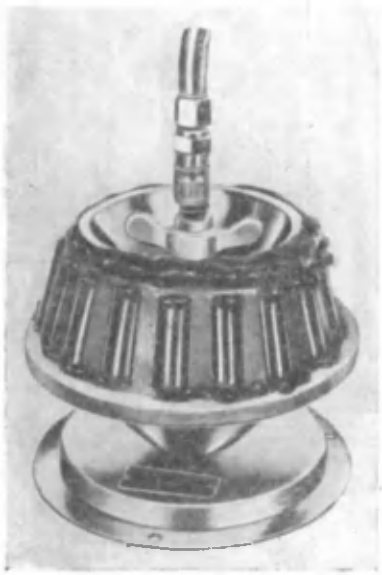


Рис. 204. Приспособление для набивки подшипника смазкой.

Сборка

1. На внутреннюю поверхность ступицы для предотвращения ржавления нанести тонкий слой консистентной смазки. Плотная набивка внутренней части ступицы смазкой не рекомендуется. *Избыток смазки в этом случае* будет вытекать из ступицы и попадать на тормозные барабаны колес.
2. Поставить на место внутренний подшипник и смазкоотражательное кольцо, если они были демонтированы. *В случае необходимости заменить смазкоотражательное кольцо.*

3. Для предотвращения ржавления оси покрыть ее тонким слоем консистентной смазки.

4. Осторожно надеть колесо на ось.

5. Поставить на место наружный подшипник, прокладку и контргайку.

6. Завернуть, отрегулировать и зашплинтовать контргайку.

7. Установить крышки внутреннего и наружного подшипников и снять колесо с домкрата.



Рис. 205. Процесс заполнения подшипников смазкой.

а — примерное количество смазки, необходимое для набивки роликового подшипника ступицы колеса автомобиля; *б* — заправку конического роликового подшипника смазкой рекомендуется начинать со стороны большего диаметра, вводя смазку между роликами; *в* — смазка, проходя между роликами и сепаратором, выходит со стороны меньшего диаметра подшипника. Для лучшего контроля заполнения подшипника смазку следует вмазывать небольшими порциями; *г* — подшипник, заполненный смазкой; *д* — после набивки подшипника его надо покрыть снаружи тонким слоем смазки; *е* — смазанный подшипник, подготовленный для установки в ступицу колеса автомобиля.

Ручная регулировка подшипников

1. Затянуть гайку, удерживающую колесо, до появления сильного сопротивления проворачиванию колеса.

2. Ослабить гайку, повернув ее до совпадения прорези в ней с ближайшим отверстием в оси под шплинт. Зашплинтовать гайку при помощи

нового шплинта. Колесо с правильно отрегулированными подшипниками должно свободно вращаться на оси. В то же время люфт должен отсутствовать.

Примечание. Если поворотные шкворни имеют чрезмерные зазоры, то даже при плотно затянутых подшипниках колесо будет иметь люфт.

Регулировка при помощи динамометрического ключа

1. Добиться свободного вращения контргайки по нарезке на оси колеса. Для этого необходимо снять все заусеницы с нарезки, шпоночной канавки и отверстий под шплинт.

2. Затянуть контргайку динамометрическим ключом до «номинального крутящего момента» в соответствии с данными табл. 141.

3. Освободить контргайку и снова подтянуть ее до «эксплуатационного крутящего момента» (табл. 141). Если в этот момент отверстие в оси и прорезь в контргайке совпадут, необходимо зашплинтовать гайку. В противном случае предварительно отвернуть гайку до совпадения прорези и отверстия. В случае отсутствия рекомендаций по величине «эксплуатационного крутящего момента» необходимо отвернуть контргайку на $^1/_6$ оборота от положения, соответствующего «номинальному крутящему моменту», после чего ее следует зашплинтовать.

4. Убедиться в том, что колесо после затяжки подшипников до «эксплуатационного крутящего момента» вращается свободно и не имеет люфта. Все остальные методы регулировки подшипников аналогичны описанным выше.

Таблица 141

Регулировочные величины сопротивления вращению колес автомобилей

Марка автомобиля	Номинальный крутящий момент, *кГм*	Эксплуатационный крутящий момент, *кГм*
Кадиллак	2,2—2,3	0,5
Шевроле	4,6	—
Олдсмобил	2,3	0,5—0,6
Паккард	2,8	—
Понтиак	2,3	0,5—0,6

Приведенные выше данные базируются на большом опыте эксплуатации автомобилей. Одновременно следует указать на некоторые расхождения, имеющиеся в этом вопросе.

Иногда рекомендуется плотная набивка ступицы колеса консистентными смазками. При этом считают, что в ступице будет создан запас смазки, поступающей по мере необходимости к подшипникам. Однако все консистентные смазки при нагреве расширяются. В случае плотного заполнения ступицы расширяющаяся смазка будет выдавливаться из узла трения и попадать на тормозные барабаны. Поэтому рекомендации о плотной набивке узлов трения смазкой неправильны.

Некоторые механики, не промывая подшипники растворителями, очищают их, продавливая через подшипник свежую смазку до полного удаления следов старой смазки. Следует указать, что при таком методе очистки невозможен тщательный осмотр подшипника.

Здесь уместно указать, что при осмотре промытого подшипника необходимо убедиться в отсутствии повреждений, следов интенсивного

износа, точечной коррозии, шелушения или ржавления на беговых дорожках, телах качения и других частях подшипника. Подшипник с подобными дефектами должен быть заменен новым. После промывки подшипника он должен быть тщательно высушен. В некоторых случаях для удаления остатков растворителя через подшипник продавливают определенное количество свежей смазки. Если ступица колеса имеет кожаные уплотнения, применение растворителей нецелесообразно. В этом случае детали подшипника вытирают насухо обтирочным материалом.

Выше были рассмотрены методы заправки смазочных материалов в узлы трения. Целесообразно повторить некоторые указания по применению смазочных материалов. Применять нужно консистентную смазку, рекомендованную картой смазки. Смазка не должна содержать механических примесей, воды, бензина и других загрязнений. Не допускается применение смесей различных консистентных смазок.

Разборка и смазка передних колес тяжелых грузовиков не имеет существенных отличий от тех же операций, описанных выше, применительно к легковым автомашинам. Перед монтажем подшипников ступицы колес тяжелых грузовиков покрывают изнутри слоем смазки. Регулировка подшипников колес тяжелых грузовиков должна проводиться особо тщательно вследствие трудности правильной установки колес.

Рекомендуемый в этом случае метод регулировки шарикоподшипников заключается в следующем. Контргайку затягивают до отказа при помощи ключа с рукояткой длиной 20 *см*. После затяжки гайки для проверки правильности сборки узла несколько раз проворачивают колесо. В заключение контргайку отворачивают на $^1/_{12}$ оборота и зашплинтовывают.

При регулировке конических роликовых подшипников контргайку затягивают, одновременно вращая колесо рукой до появления сильного сопротивления вращению колеса. Затем контргайку отворачивают на $^1/_6$ оборота и закрепляют шплинтом.

После установки шплинта колесо должно вращаться свободно, но не иметь осевого люфта. Как слишком тугая, так и слишком слабая регулировка подшипников колес может привести к выходу из строя этого узла.

Смазка ступиц задних колес, связанная с их демонтажем, должна проводиться только опытным механиком при помощи специального оборудования.

В заключение следует отметить наиболее важные факторы, определяющие правильность смазки подшипников передних колес автомобилей: чистота узла трения, отсутствие загрязнений в смазке и необходимость избегать плотной набивки ступицы колеса смазкой. Существенное значение имеет правильная регулировка подшипников колес после смены смазки.

Смазка рессор

Рессоры автомобилей, закрытые чехлами, смазывают специальными рессорными смазками, содержащими наполнители (обычно графит). Такие смазки не применяют в других узлах трения автомобилей, поэтому для их заправки используют отдельные шприцы.

Чехлы рессор изготовляют из различных материалов. Способ смазки рессор зависит от конструкции этих чехлов. Известны чехлы для рессор следующих типов:

1) тканевые или кожаные чехлы, снимаемые при смазке рессор;

2) чехлы из синтетической резины, которые в момент смазки рессор могут быть оттянуты в нужную сторону;

3) металлические чехлы, оборудованные пресс-масленками для ввода смазки.

В некоторых случаях смазку вводят при помощи специальной смазочной скобы, подобной изображенной на рис. 206. Иногда в металлических

чехлах имеются отверстия, закрытые пробками. При заправке смазок следует учитывать, что чехлы изготовляют из тонкого металла. Процесс смазки рессор, оборудованных металлическими чехлами, состоит из следующих этапов.

1. Для разгрузки рессор и облегчения проникновения смазки между листами шасси автомобиля вывешивают при помощи домкрата.

2. Поверхность чехла рессоры очищают от грязи для нахождения пресс-масленок или отверстий. Если такие отверстия отсутствуют, то в чехле на равных расстояниях от концов рессоры и друг от друга просверливают два отверстия диаметром 4,8 *мм*.

3. На чехле закрепляют смазочную скобу (рис. 206) и ввинчивают до упора плунжер этой скобы. Если этого не сделать, то смазочный материал может не проникнуть между внутренней поверхностью чехла и рессорой. При затягивании хомута во избежание повреждения чехла нельзя прилагать чрезмерных усилий.

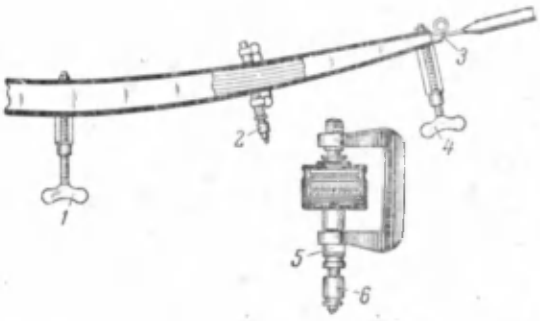


Рис. 206. Специальная смазочная скоба и струбцинки, применяемые для смазки рессор, оборудованных металлическими чехлами.

1 и *4* — струбцинки; *2* — смазочная скоба; *3* — изоляционная лента; *5* — регулировочный винт; *6* — плунжер.

4. Для предотвращения утечки смазки иногда при заправке концы рессор обматывают изоляционной лентой. С той же целью применяют С-образные хомуты, закрепленные на концах чехла.

5. Через пресс-масленку смазочной скобы медленно вводят рессорную смазку до появления ее из концов чехла. Вторую половину рессоры смазывают таким же образом.

6. После окончания введения смазки и проверки рессоры «на скрип» отверстия в чехле закрывают пробками.

Смазка водяных насосов

Ассортимент смазок, применяемых в водяных насосах автомобилей различных марок, достаточно широк. При подборе таких смазок следует руководствоваться картами смазки.

В узлах трения водяных насосов, оборудованных сальниковыми уплотнениями, применяют специальные смазки, которые заправляют при помощи солидолонагнетателей, отрегулированных на низкие давления.

В тех случаях, когда смазка в насосе не соприкасается с водой, в узлах трения водяных насосов с успехом можно применять смазки для шасси. Изредка водяные насосы оборудуют колпачковыми масленками.

Смазка карданных шарниров

Конструкции карданных шарниров, смазочные материалы и методы смазки этих узлов трения разнообразны. Некоторые карданные шарниры смазывают в разобранном виде. Эта работа должна проводиться опытным механиком с помощью специализированного оборудования. Карданы с крестовиной и вилочные карданы разбирают через 16 000—40 000 *км*. Смазывают карданные шарниры волокнистыми консистентными смазками для подшипников колес. Современные шаровые карданы обычно перед смазкой разбирают.

Во всех случаях смазки в карданные шарниры вводят медленно под низким давлением. Для упрощения обслуживания большинство карданных шарниров оборудовано пресс-масленками или съемными пробками.

Некоторые карданные шарниры для защиты от пыли и воды оборудуют резиновыми или кожаными чехлами. При смазке таких узлов трения через отверстия в чехле необходимо убедиться в том, что консистентная смазка не попадает внутрь чехла.

Для смазки карданных шарниров можно применять либо специальные консистентные смазки, либо волокнистые смазки для подшипников ступиц колес. Шлицевые соединения карданных шарниров, а также опорные подшипники длинных карданных валов, оборудованные пресс-масленками, смазывают теми же смазками, что и сам кардан.

Смазка шариковых и роликовых подшипников

Выше уже указывалось на нецелесообразность плотной набивки шариковых и роликовых подшипников консистентными смазками. Вопросы смазки подшипников качения дополнительно рассмотрены в этом разделе.

В инструкции фирмы Link-Belt [21] по монтажу шариковых подшипников указывается: «Смазку необходимо вмазывать в подшипник с обеих сторон вручную. Корпус подшипника заполняют смазкой примерно наполовину».

В инструкциях фирмы Timken [30] указывается: «При заправке подшипников консистентными смазками (особенно первоначально) следует обращать внимание на то, чтобы смазка попадала непосредственно внутрь подшипников, а не задерживалась в их кожухе. Плотная набивка подшипников смазкой недопустима».

Фирма Fafnir [13] рекомендует: «Не применяйте солидолонагнетатели высокого давления, так как это может приводить к повреждениям или разрушениям сальниковых уплотнений.

Экспериментально установлено, что оптимальная степень заполнения предварительно смазанных подшипников консистентными смазками лежит в пределах 35—50%.

Консистентные смазки следует хранить в условиях, предотвращающих их загрязнение».

Кобб [9], разбирая вопросы смазки подшипников, указывает: «Первоначальное распределение смазочного материала внутри подшипника не имеет существенного значения. После пуска подшипника избыток смазки выдавливается с беговых дорожек. Смазочный материал может увлекаться телами качения и смазывать трущиеся поверхности. Экспериментально установлено, что при одинаковой степени заполнения подшипника методика его набивки смазкой существенно не влияет на утечку ее через сальниковые уплотнения, сопротивление пуску, температуру, устанавливающуюся при работе узла трения, и другие эксплуатационные характеристики».

В инструкции по смазке конических роликовых подшипников [30] предусмотрено, что в однорядные подшипники консистентная смазка должна вводиться со стороны их большого диаметра, а в двухрядные таким образом, чтобы обеспечить заполнение средней части подшипника.

При заправке в эксплуатационных условиях консистентную смазку следует вводить так, чтобы обеспечить выдавливание старого смазочного материала через сальниковые уплотнения. Если одновременно смазывают большое число подшипников, обычно используют специальное набивочное приспособление. Большинство однорядных подшипников набивают вручную, при этом смазка вводится только во внутренние полости подшипника, что способствует уменьшению ее расхода.

Методика смазки подшипников качения, применяемая в Англии, заключается в следующем [4]. Корпус подшипника плотно набивают консистентной смазкой. Затем часть ее удаляют для создания свободных полостей, предназначенных для размещения избытка смазки, выбрасываемой из подшипников при работе. Свободные полости в смазке не должны

прилегать к отверстиям для заправки смазки или располагаться в нижней части корпуса. Если подшипник не оборудован пресс-масленками (смазочными отверстиями), перед смазкой приходится снимать переднюю или заднюю крышку его корпуса. Корпус подшипника набивают смазкой примерно до середины съемных крышек.

Сроки смены смазок в подшипниках зависят от конструкции узла трения. Обычно смазку меняют через 6 месяцев или через год. В последнее время стремятся увеличить сроки смены смазок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Adams E. W. Inst. Spokesman, 9, No. 10, 1945.
2. Allen C. M. and Davis K. A. Lubrication Eng. 6, No. 4, 161, 1950.
3. Anon., Coal Age, 57, 76, 1952.
4. Anon., Lubrication (Scientific-England) 5, No. 2, 17—19, 1953.
5. Anti-Friction Bearing Manufacturers Assoc., «Anti-Friction Bearing Maintanance» AFBMA-100, p. 19.
6. Barish Thomas. Product Eng., 10, No. 3, 88—93, 1939.
7. Brophy J. E., Larson J., Singleterry C. R. and Zisman W. A. NRL Report 3971, may 28, 1952.
8. Carmichael E. S. and Robinson R. C. Mech. Eng., 72, 137—141, 1950.
9. Cobb Leland D. Lubrication Eng., 8, 120—24, 1952.
10. Cohn Gunther and Oren Jess W. Trans. ASME, 71, 555, 1949.
11. Collins Walter F. and Relyea Kenneth D. Inst. Spokesman, 14, No. 2, 10, 1950.
12. Currie C. C. Inst. Spokesman, 14, No. 3, 1950.
13. Fafnir Bearing Company, «The Lubrication of Fafnir Ball Bearings», 1953.
13a. Fitzsimmons Vincant G., Merker Robert L. and Singleterry Curtis R. Ind. Eng. Chem., 44, 556, 1952.
14. Fraser H. M. and Spooner F. W. Inst. Spokesman, 12, No 9, 1948.
15. Gesdorf E. J. Lubrication Eng. 7, 266—71, 1951.
16. Hemmingway H. L. Inst. Spokesman, 15, No. 4, 16, 1951.
17. Hitchcock J. H. *Lubrication Eng.* 6, 252—5, 1950.
18. Jennings A. J. Lubrication Eng., 2, 45—55, 1946.
19. Kipp E. M. Lubrication Eng., 2, 45—55, 1946.
20. Lawrence K. B. Trans. ASME, 72, 409—13, 1950.
21. Link-Belt Company, «Instructions for Mounting and Lubricating Ball-Bearing Blocks».
22. McLennan L. W. and Amott E. SAE *Preprint* «*Simplifying* Grease Lubrication for Automotive Equipment», august, 1952.
23. Orange Roller Bearing Co., «Lubrication», p. 2.
24. Pope Charles L. Factory Management and Maintenance, 111, No. 7, 113—125, 1953.
25. Proudfoot D. G. Inst. Spokesman, 15, No. 9, 1951.
26. Rockwell H. T. Inst. Spokesman, 17, No. 3, 8, 1953.
27. Roehner T. G. Inst. Spokesman. 16, No. 10, 23, 1951.
27a. Rubin B. and Mosteller J. C. Inst. Spokesman, 16, No. 11, 14, 1953.
28. Schoenbaum Capt. George H. Inst. Spokesman, 6, No. 3, 2, 1942.
29. SKF Industries, Inc., «Bearing Failures and Their Causes», 1951.
29a. Swakon E. A., Brunnen C. G. and Brunstrum L. C., Paper NLGI Annual Meeting, oct. 27, 1953.
30. Timken Roller Bearing Co., «Shop Manual for Timken Roller Bearings», 1951.
31. Wheeler R. L. Inst. Spokesman, 16, No. 2, 20, 1952.

ГЛАВА 23

БУДУЩЕЕ КОНСИСТЕНТНЫХ СМАЗОК

1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

В настоящее время бурно развиваются все отрасли промышленности. Производство и применение консистентных смазок не представляют в этом отношении исключения.

Для характеристики прогресса в области консистентных смазок уместно привести высказывание Цисмана [8]: «Ни один класс смазочных материалов не претерпел более радикальных и интересных изменений за последние 15 лет, чем консистентные смазки».

В области консистентных смазок в настоящее время работает много высококвалифицированных специалистов.

Основные достижения в промышленности консистентных смазок основаны на эмпирических данных. Задача научного исследования заключается в подведении научного базиса под эмпирические познания в этой области. В последние три года Национальный институт консистентных смазок финансирует научные работы, проводимые в ряде университетов США. Можно указать также, что исследовательская лаборатория Военно-морского флота США уделяет большое внимание теории консистентных смазок.

Прогресс в области консистентных смазок в значительной мере связан с высокими требованиями к их качеству, вызванными развитием техники в годы второй мировой войны и послевоенный период.

2. СМАЗОЧНЫЕ ЖИДКОСТИ

Минеральные масла, несомненно, будут применяться в ближайшем будущем в качестве основной смазочной жидкости, используемой при производстве консистентных смазок. Это объясняется не только доступностью и низкой стоимостью их, но и тем, что в большинстве случаев минеральные масла вполне удовлетворяют всем эксплуатационным требованиям.

Можно ожидать дальнейшего улучшения качества минеральных масел. Современное производство характеризуется расширением выпуска высококачественных масел селективной очистки, обладающих хорошими вязкостно-температурными характеристиками.

Минеральные масла с высоким индексом вязкости будут применяться в производстве консистентных смазок во все возрастающих количествах.

Использование новых адсорбционных методов очистки и разделения позволит еще более повысить качество минеральных масел.

Не пытаясь строить догадки о путях дальнейшего улучшения качества минеральных масел, можно с уверенностью сказать, что благодаря недефицитности, относительно низкой стоимости, совместимости с загустителями и удовлетворительным смазочным свойствам большинство консистентных смазок и в будущем будет изготовляться на минеральных

маслах. Одновременно с этим можно ожидать, что в будущем при производстве консистентных смазок будут более широко применяться синтетические смазочные жидкости.

Стоимость синтетических жидкостей выше, чем минеральных масел. Поэтому они находят применение только в тех случаях, когда минеральные масла перестают удовлетворять эксплуатационным требованиям. Цисман [8] утверждает: «Синтетические смазочные материалы будут применяться главным образом в механизмах, эксплуатирующихся длительное время без надзора, в сложных и точных установках, смена смазки в которых приурочивается ко времени их частичной или полной разборки, и в узлах трения, работающих при крайне высоких температурах или в весьма широком диапазоне изменения температур». До настоящего времени и, вероятно, в ближайшем будущем армия и особенно Военно-воздушные силы явятся основными потребителями консистентных смазок на синтетических смазочных жидкостях. В то же время Цисман [8] указывает, что смазки на синтетических маслах начинают все более широко использоваться для смазывания маломощных электромоторов и бытовых механизмов (вентиляторы, замки, швейные машины, охотничьи ружья и др.).

Какие синтетические жидкости получат наибольшее распространение в производстве консистентных смазок, сейчас предсказать трудно. *Наиболее перспективными синтетическими смазочными материалами* в настоящее время являются сложные диэфиры. По-видимому, в будущем будут получены высококачественные, недефицитные и более дешевые сложные эфиры, пригодные для применения как в чистом виде, так и в смеси с минеральными маслами. Можно ожидать также улучшения смазочных свойств силиконовых жидкостей.

Более глубоко вопросы, связанные с применением синтетических смазочных жидкостей, изложены в работах Бонди [4] и Цисмана [8].

3. ЗАГУСТИТЕЛИ

Улучшение качества мыльных загустителей связано в основном с использованием индивидуальных жирных кислот. Важное значение имеет также применение комплексных мыл.

Применение немыльных загустителей развивается по пути все более широкого использования загустителей неорганического происхождения (гидроокисей и окисей некоторых металлов, продуктов обработки природных и искусственных глин и др.). Несмотря на некоторые ценные свойства немыльных загустителей, представляется маловероятным, что они полностью заменят при производстве консистентных смазок мыла.

Что касается мыльных загустителей то, по-видимому, в будущем следует ожидать применения тех же мыл, что и в настоящее время. По мере снижения стоимости гидроокиси лития смазки на литиевых мылах будут получать все более широкое распространение. В то же время улучшение качества кальциевых и натриевых смазок позволит сохранить их положение как основных консистентных смазок широкого назначения.

4. ПРИСАДКИ

Присадки к смазкам уже сейчас находят достаточно широкое применение. К присадкам и модификаторам структуры могут быть причислены самые различные компоненты консистентных смазок. Так, комплексообразующие агенты (соли металлов и т. д.) фактически являются модификаторами структуры смазок. Сказанное в значительной мере относится также к мыльным загустителям, входящим в небольших количествах в консистентные смазки на смешанных мылах.

Можно ожидать, что дальнейшее изучение присадок будет способствовать их более грамотному применению. Повышенные требования к качеству консистентных смазок уже сейчас приводят к все возрастающему применению присадок.

5. УЛУЧШЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ СМАЗОК

Необходимость непрерывного улучшения качества консистентных смазок обусловливается общим прогрессом в области машиностроения и повышением требований к смазочным материалам. Целесообразно кратко рассмотреть основные пути улучшения эксплуатационных свойств консистентных смазок.

Одна из основных функций, выполняемых смазками, заключается в уменьшении трения между соприкасающимися деталями. Для уменьшения трения (в тех случаях, где это возможно) в будущем найдут, по-видимому, применение специальные присадки.

Повышение стабильности консистентных смазок при высоких температурах может быть достигнуто путем использования более стабильных компонентов, входящих в их состав, или применения антиокислительных присадок.

Создание консистентных смазок, работоспособных в широком диапазоне температур, тесно связано с улучшением вязкостно-температурных свойств масел. Для получения таких смазок широкое применение могут найти смазочные жидкости с малой зависимостью вязкости от температуры. Важность создания смазок, пригодных для применения в широком интернале температур, показана, например, в работе Брофи и его сотрудников [5]. Эти исследователи создали смазки, сохраняющие в течение длительного времени работоспособность при 150°. В своей работе они отмечают: «Особое внимание должно быть обращено на получение консистентных смазок с хорошими высокотемпературными свойствами. В то же время такие смазки должны быть работоспособными при —40°».

Касаясь вопроса улучшения высокотемпературных свойств консистентных смазок, Брофи и сотрудники [5] указывают: «Консистентные смазки, работоспособные при 150°, должны иметь низкую испаряемость, высокую коллоидную и химическую стабильность. В этом отношении они должны превосходить высокотемпературные консистентные смазки старых типов. Для получения смазок, стабильных при крайне высоких температурах, могут быть использованы фталоцианиновые загустители. Фитцсимонс и его сотрудники [6] указывают: «Для получения фталоцианиновых консистентных смазок, работоспособных при 300°, необходимо иметь смазочные жидкости, обладающие чрезвычайно высокой химической и термической стабильностью, низкой упругостью паров. Такие жидкости должны в очень широких пределах температур находиться в жидком состоянии».

Важное значение имеет улучшение механической стабильности консистентных смазок. Дальнейшие успехи в этом отношении могут быть достигнуты путем изменения состава и технологии производства консистентных смазок. Серьезные возможности связаны также с использованием присадок, улучшающих механическую стабильность консистентных смазок.

Для повышения водоупорности взамен консистентных смазок некоторых типов (натриевые смазки) могут быть использованы смазки на более водоупорных мылах. Применяя специальные присадки, также можно повысить водоупорность консистентных смазок.

Консистентные смазки должны иметь хорошие защитные свойства, прежде всего по отношению к черным металлам. Решение этой проблемы заложено в использовании полярных антикоррозионных присадок [8, 3, 2].

Несомненно, желательно улучшение коллоидной стабильности консистентных смазок. Большие неиспользованные возможности заключаются здесь в изменении состава и технологии изготовления смазок, а также применении некоторых присадок.

Для улучшения противоизносных и противозадирных свойств смазок необходимо провести серьезные исследования по созданию новых типов соответствующих присадок.

6. МЕТОДЫ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА СМАЗОК

При оценке качества консистентных смазок более широкое применение найдут стендовые испытания. Новые приборы позволят моделировать условия применения консистентных смазок. Сроки испытаний будут, вероятно, значительно уменьшены.

7. СМАЗКИ ШИРОКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Опыт применения консистентных смазок широкого назначения (многофункциональных смазок), безусловно, свидетельствует о целесообразности использования таких смазочных материалов.

В настоящее время существует несколько типов многофункциональных консистентных смазок, каждый из которых имеет те или иные недостатки. Дальнейшее повышение качества этих смазок позволит создавать все более универсальные консистентные смазки, пригодные для применения в самых различных условиях эксплуатации. Идеальная консистентная смазка, безусловно, должна быть многофункциональной.

8. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА КОНСИСТЕНТНЫХ СМАЗОК

За последние годы производство консистентных смазок из искусства превратилось в науку. Это позволяет надеяться на значительный прогресс в этой области в ближайшем будущем.

Научный подход к производству консистентных смазок предусматривает все бо́льшую автоматизацию процессов их изготовления при одновременном широком внедрении контрольно-измерительной аппаратуры.

Учитывая, что стоимость рабочей силы непрерывно возрастает, следует использовать более интенсивные технологические процессы и более производительное оборудование. Интенсификация процессов изготовления смазок может быть достигнута повышением скорости нагрева компонентов смазки, ускорением их перемешивания и применением более крупных варочных аппаратов.

Механическая обработка компонентов является в настоящее время неотъемлемой стадией процесса производства консистентных смазок. В будущем, по-видимому, механическое диспергирование загустителей в смазочных жидкостях будет находить все более широкое применение.

Вопрос о том, какой способ производства консистентных смазок — периодический или непрерывный — получит в ближайшем будущем наибольшее распространение, до сих пор не решен. По-видимому, на большинстве заводов для производства разнообразных смазочных материалов по-прежнему будут использоваться варочные котлы периодического действия. Непрерывный процесс производства, менее гибкий по сравнению с периодическим, очевидно, не сможет полностью заменить этот испытанный способ производства консистентных смазок.

9. ЭКОНОМИКА ПРОИЗВОДСТВА КОНСИСТЕНТНЫХ СМАЗОК

Вопросам экономики производства было уделено некоторое внимание при рассмотрении методов изготовления консистентных смазок и в некоторых других случаях. Ввиду большого значения экономических основ производства необходимо специально проанализировать факторы, определяющие стоимость консистентной смазки.

В любом производстве важнейшее значение имеют следующие три фактора: стоимость сырья, стоимость рабочей силы и транспортные расходы. Расходы на амортизацию оборудования нами не рассматриваются ввиду их малого изменения в пределах одной страны. Налоги и страховые сборы несколько изменяются в зависимости от географического положения завода, однако они имеют меньшее значение по сравнению с первыми тремя факторами.

Стоимость сырья оказывает решающее влияние на стоимость производства большинства консистентных смазок. В связи с этим основными путями снижения цен на консистентные смазки являются: применение более дешевого сырья, использование дешевых заменителей и нахождение новых более современных методов переработки сырьевых компонентов.

Изменения в экономике некоторых отраслей промышленности отражаются на производстве консистентных смазок. Так, например, в связи с сокращением потребления технических жиров в мыловаренной промышленности предложение этих продуктов для нужд промышленности консистентных смазок возросло.

Снижение стоимости рабочей силы в основном может быть достигнуто путем применения нового более совершенного оборудования, увеличивающего производительность труда. Транспортные расходы на подвоз сырья и вывоз готовой продукции в настоящее время весьма высоки. Для сведения этих расходов к минимуму может быть целесообразной организация производства консистентных смазок на небольших заводах, расположенных вблизи источников сырья (минеральных масел) и мест потребления смазок.

При производстве консистентных смазок в некоторых случаях наблюдается необоснованное повышение их стоимости, связанное с выпуском смазок более высокого качества, чем требуется по условиям их применения. Это связано с высокой конкуренцией в области производства и сбыта консистентных смазок в США.

Экономический эффект, связанный с применением высококачественных смазочных материалов в самых различных отраслях промышленности, получает все более широкое признание. Отражением этого факта является резкое увеличение числа членов Американского общества инженеров по смазке.

В недавно изданном бюллетене указывается, что расходы на смазочные материалы, как правило, составляют 0,25% от всех эксплуатационных расходов промышленных предприятий.

Правильное применение смазочных материалов позволяет:

1) увеличить срок службы машин;

2) уменьшить расходы на ремонт оборудования, достигающие 5—10% от всех эксплуатационных расходов на заводе;

3) увеличить рентабельность производства.

В настоящее время важнейшее значение имеет доведение до сознания всего технического персонала, связанного с эксплуатацией различных механизмов, того факта, что правильное применение смазочных материалов позволяет значительно увеличить срок службы этих механизмов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Baker H. R. and Zisman W. A. Ind. Eng. Chem., 40, 2338, 1948.
2. Baker H. R., Jones D. T. and Zisman W. A. Ind. Eng. Chem., 41, 137, 1949.
3. Baker H. R. and Zisman W. A. Lubrication Eng., 7, 117, 1951.
4. Bondi A. Physical Chemistry of Lubricating Oils, New York Reinhold Publishing Corp., 1951.
5. Brophy J. E., Larsen J., Singleterry Curtis R. and Zisman W. A. NRL Report 3971, may 28, 1952.
6. Fitzsimmons Vincent G., Merker Robert L. and Singleterry Curtis R. Ind. Eng. Chem., 44, 556—62, 1952.
7. Small Defense Plants Administration, Technical Aids for Small Business No. 28, july 1953.
8. Zisman W. A. NRL Report 4080, nov. 26, 1952.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Авиационные смазки 659—661
Алюминиевые мыла 211—214, 225—227
  воды содержание 236—237
  как полимерные соединения 25
  комплексные 237
  межмолекулярные силы 25
  моно-, ди- и тристеараты алюминия 212, 213
  общие сведения 120
  оценка качества 214, 215
  получение 211, 212, 227
  получение во время производства смазок 236, 237
  примеси 213
  содержание связанного алюминия 213
  структура 25, 26
  различных кислот 225, 226
  товарные сорта стеарата алюминия 211—214
Алюминиевые смазки 211—242
  будущее 239, 240
  влияние масла на структуру 31, 32
  гомогенизация 148, 150, 223, 224
  диспергирование мыла 147, 148
  история 211
  методы охлаждения 148—150, 221—225
  механическая обработка 147—149, 223, 224
  на синтетических маслах 235, 236
  применение 238—240
  присадки и модификаторы структуры 215, 216, 229—235
  производство 147—150, 219—221, 224—225
  свойства 217—219
  содержащие наполнители 235
  сорта 238—240
  структура 216
Алюминий порошкообразный
  как наполнитель 523, 524
  характеристика 135
Алюминия окись
  как наполнитель 135, 564
  характеристика 136
Амины в консистентных смазках
  как присадки 231, 232
  как третий компонент 38
Анализ консистентных смазок 581—595
  использование растворителей 582—585
  определение катиона мыла 594
  определение основных компонентов смазок 582—594
  определение состава дисперсионной среды 582—587
  стандартные методы ASTM 581
  цель 581, 582
Антикоррозионные присадки 85—87
  в кальциевых смазках 263
Антиокислительные присадки
  в алюминиевых смазках 74, 235
  в бариевых и стронциевых смазках 78
  в бентонитовых смазках 80, 81
  в кальциевых смазках 74, 75, 262, 263
  в литиевых смазках 75—77, 321—323
  влияние на физические свойства смазок 82, 83
  в патриевых смазках 77, 78, 371
  в неорганических смазках 79, 80
  в смазках на синтетических маслах 81, 82
  в смазках на смешанных мылах 78, 79
  в смазках, содержащих свободные кислоты 69
  в смазках, содержащих свободные щелочи 69
  по фталоцианиновых смазках 81
  концентрация в смазках 70, 71
  методы введения в смазки 70, 71
  назначение 67, 68
  рекомендуемые соединения 73, 74
  свойства 69, 70
  типы 68, 69
Антипенные присадки при производстве смазок 92, 352
Асбест в консистентных смазках
  в кислотоупорных смазках 559
  в смазках для шестеренчатых передач моечных машин 560
  в смазках для электрооборудования 559
  в тракторных смазках 558, 559
  в уплотнительных смазках 560
  как наполнитель 558—560
  рекомендуемые рецептуры смазок 134, 559
Аттапульгит коллоидальный, см. немыльные загустители

Ацетиленовая сажа
в нерастворимых и химически инертных смазках 507
в противозадирных смазках 507
как загуститель 505, 507
рецептуры сажевых смазок 506, 507
физические свойства 505, 506
Бариевые смазки 243—254
анализ 253
антиокислительные присадки 78
применение 248—252
присадки 244
Барий соединения
гидроокись 132, 243, 244
карбонат 243
мыла 119, 120, 243, 245—248
окись 243, 246
Белки как загустители 496
Бентонитовые смазки 524—542
антиокислительные присадки 79, 80
вольность 588
история 524, 525
применение 542
производство 526—530, 535, 536
рецептуры 531—533
свойства 536—542
состав 529—535
структура 525, 526
сырье 526
Бериллиевые смазки 414, 428
Брикетные консистентные смазки 361—366, 385, 404
для индустриальных механизмов 364—366
канифоль 364
Варочные котлы
для приготовления мыла при нормальном давлении 185—189
для приготовления мыла при повышенном давлении 189—192
с электрообогревом 185, 186
Вермикулит как наполнитель 560
Вода в консистентных смазках
в бентонитовых смазках 528
в кальциевых смазках 258—260
влияние малых количеств на структуру 444, 445
как модификатор структуры 258—260
как третий компонент 33—37
оптимальное содержание в смазках 368, 406
поглощение кальциевыми мылами 444
Водоупорность смазок
методы оценки 340
присадки для улучшения 87
Воски
как твердые смазки 573
состав и свойства 115, 116
«Вотатор», использование при производстве смазок 101, 102, 168—172, 201—203
Высокополимерные соединения в консистентных смазках
как загустители 496—499
как присадки в алюминиевые смазках 233—235
как модификаторы структуры в литиевых смазках 321
Высокотемпературные консистентные смазки
литиевые 339, 342—344
методы оценки 612—615
силикагелевые 522
стронциевые 411
уреатные 489, 495
фталоцианиновые 501
Вязкостные присадки 91
Газовая сажа в консистентных смазках. См. также Немыльные загустители
как загуститель 48
как наполнитель 557, 558
размеры частиц 136
Гидроокиси металлов как загустители 523, 524
Гликоли как модификаторы структуры
в калициевых смазках 260
в кальциевых смазках на комплексных мылах 464
в литиевых смазках 320
в натриевых смазках 38
Глины в консистентных смазках
как загустители 524—547
как наполнители 561
Глицерин в консистентных смазках
как модификатор структуры 320
как третий компонент 37, 38
окисление 64
Гомогенизаторы
«Корнелл» 197, 204, 330
«Ланкастер» 163, 165, 166, 192, 196
«Мантон-гаулин» 199
«Марко» 199, 200
«Морехауз» 197, 198
«Три-Гомо» 200
Графит
в алюминиевых смазках 235
в кальциевых смазках 292—294
влияние воды на смазывающую способность 570, 571
влияние на свойства смазок 554, 555
как наполнитель в смазках 551, 552
как твердая смазка 570, 571
сорта 134, 135
температурные пределы применения 571
Графитные консистентные смазки
в качестве уплотнительных материалов 556
для плунжерных водяных насосов 556
для прокатных станов 553, 555, 556
для резиновых подшипников 557
для резьбовых соединений 556, 557
для рельсов 556
для рессор 556
для тросов тормозов 556
для штамповки металла 556
применение 555—557
производство 554
рецептуры 555—557
Деактиваторы металлов 83—85
Деэрация консистентных смазок 175, 176, 204
Деэраторы
гомогенизатор «Жирдлер» 200
гомогенизатор «Корнелл» 204
гомогенизатор «Морехауз-Спидлайн» 204

Депрессорные присадки 91,92
Диспергирование мыл
установки 148, 192, 193, 196, 197
Железнодорожные смазки
для заправки под давлением 299
кулисные 156, 361—363
Железные мыла в консистентных смазках 415
Животные жиры. См. Жиры
Жирные кислоты
влияние строения на свойства мылами 29—31
как присадки в алюминиевых смазках 229, 230
как модификаторы структуры 39—42
ланолина, в кальциевых смазках 260
окисление 63, 64
оксистеариновая кислота 229, 230, 315, 316, 358—360, 397—400
определение содержания в смазках 590, 591
оценка качества 109—111
подбор для получения алюминиевых мыл
реакция двойного обмена с мылами 41
сорта 107, 108
стоимость 108
сырье для получения 109
физически обработанные 107, 109
химически обработанные 109
хранение и транспортировка 184
Жиры
выбор для производства смазок 96, 97
животные 101—104
иодное число 103, 104
как присадки в алюминиевых смазках 235
как твердые смазки 572, 573
классификация 97, 98
масштабы использования для производства смазок 95, 96
определение содержания в смазках 591
примеси 103
растительные. См. Растительные масла
ресурсы 95, 96
родановое число 104
свойства 99, 100
содержание воды 103
содержание неомыляемых соединений 103
сорта 95, 96
состав 98—101
стоимость 102
титр 103
хранение и транспортировка 183, 184
цвет 101—103
число омыления 103
Заправка консистентных смазок 635—645
заполнение открытых узлов трения 635—637
механические лубрикаторы 643
нанесение в жидком виде и намазыванием 635
насосы для перекачки смазок 639—642
передвижные установки 645
пресс-масленки 635—637
раздаточные пистолеты 642—643
централизованные системы смазки 644—645
шприцы 637—639
Защитные смазки 252
стойкие к коррозионно-опасным агентам 666
Зольность консистентных смазок 588
Известь гашеная 130—131
качество 130—131
количество, требующееся для омыления жиров 265
растворимость 131
реакционная способность 131
состав 130, 131
спецификации 130, 131
хранение 131
чистота 131, 256
Ингибиторы коррозии. См. Антикоррозионные присадки
Ингибиторы окисления. См. Антиокислительные присадки
Индустриальные смазки 661, 662
Испаряемость масел из смазок
зависимость от температуры 342, 343
методы оценки 620, 621
Кадмиевые смазки 414, 427, 428
на мылах олеиновой кислоты 436
на мылах смоляных кислот 429
на мылах стеариновой кислоты 436
Кальциево-натриевые смазки 280—282
Кальциевые мыла
предварительно приготовленные 118, 119
стеариновой кислоты 120
структура 25, 26
Кальциевые смазки 255—306
антикоррозионные присадки 263
антиокислительные присадки 74, 75, 262, 263
будущее 304
выходы 274—278
гидратация 151, 152
история 255
красители 278, 279
масла, используемые при производстве 256, 257
модификаторы структуры 257—262
на жирных кислотах шерстяного жира 260
на комплексных мылах 283
на растительных маслах и на петролатуме 283
на смешанных мылах 280
наполнители 292—297
одоризаторы 278, 279
оптимальное содержание воды 258—260
применение 297—304
присадки для повышения липкости 263
производство в автоклавах 269, 270
производство в открытых котлах 152, 266—269, 270—274
противозадирные присадки 262
свойства 284—292

сырье 255, 257
температура слива 267, 268
Кальция соединения
ацетат как модификатор структуры 262, 283
гидроокись. См. Известь гашеная
сульфонат 274
Канатные смазки 404, 559, 578—580, 658
свойства 578, 579
сорта 578—580
Карданные смазки 385
применение 675, 676
Канифоль 113
Карнаубский воск 117
Касторовое масло 105
натриевые смазки на касторовом масле 370
свойства 100
состав 99
Катализаторы окисления 65—67
деактивация 83—85
Каустическая сода (гидроокись натрия) 131—132
стоимость 132
товарные сорта 132
хранение и транспортировка 182, 183
чистота 132
Каучук
как присадка к алюминиевым смазкам 233—234
Кислотоупорные консистентные смазки 419, 559
для азотной и серной кислот 522, 580
Кобальтовые мыла в консистентных смазках 415
нафтенаты 436
олеаты 437
Колесные смазки (axle grease) 301—304
Коллоидная стабильность консистентных смазок 27, 28
зависимость от
давления 27
концентрации мыла 28
свойств масла 55, 56
структуры 55, 56
температуры 28
методы оценки 618—620
Коллоидные мельницы
«Премьер» 199
«Шарлотте» 198, 199
Компоненты консистентных смазок 15
Консистентные смазки
значение для различных отраслей техники 10—12
масштабы производства 9, 10
назначение 9, 12, 13
на комплексных мылах 443—488
на синтетических маслах 81, 82, 310, 342—343, 440, 679
на смешанных мылах 421—442
определение понятия 9
основные компоненты 15
основные случаи применения 12, 13, 633—677
стойкие к растворителям
широкого назначения
Консистенция смазок
влияние на применение и свойства 48, 49
влияние структуры 48—51, 52
зависимость от температуры 51, 52
классификация смазок по консистенции 597, 598
методы оценки 596—632
непрерывный контроль 203
определение 597, 598
Коэффициенты пересчета
зольности на содержание мыл 588
микропенетрации и пенетрации с уменьшенным конусом в числа пенетрации по Ричардсону 601
расхода щелочи при титровании на содержание жирных кислот и мыл 588
содержания жирных кислот на содержание мыл 588
Красители в консистентных смазках 133, 134
Кукурузное масло 100, 105
Ланолин (шерстяной жир)
в кальциевых смазках 260, 261
доступность 115, 116
состав и сорта 116
Липкость, присадки для улучшения 92
Литиевые мыла
диспергирование при низких температурах 326, 327
при высоких температурах 325, 326
доступность 120
нафтеновых кислот 310
оксистеариновой кислоты 308, 309
получение 324, 325
получение при низкой температуре 325
типы 120, 308, 309
Литиевые смазки 307—349
антикоррозионные присадки 323
антиокислительные присадки 321—323
ацетат лития 318
глицерин как модификатор структуры 320, 321
государственные спецификации 339—341
жиры в производстве 315
история 307, 308
как смазки широкого назначения 341
кислоты как модификаторы структуры 317, 318
литиевые мыла в производстве 310
масштабы производства 307, 308
механическая обработка 330, 331
механическая стабильность 313, 314
мыла как модификаторы структуры 318—320
на комплексных мылах 347
на мылах 12-оксистеариновой кислоты 315, 316
на синтетических маслах 334—340
на смешанных мылах 345—348
непрерывные процессы производства 331
низкотемпературные 340
охлаждение 327—330
полиалкиленгликоли как модификаторы структуры 320
полимеры как модификаторы структуры 321

приготовление литиевых мыл при низкой температуре 154, 324, 325
присадки 323
производство 323—331
производство методом концентратов 153, 154
свойства 339—344
сложные эфиры как модификаторы структуры 318—320
структура 310—317
Литий соединения
карбонат 309
гидроокись 132, 133, 309, 324, 325
окись
Литопон
как наполнитель 567
состав и дисперсность 136
Магниевые смазки 415—417
Магния мыла как присадки для улучшения водоупорности 429
Марганцевые мыла в смазочных маслах 417, 427
канифоли (как присадки для улучшения водоупорности смазок) 429
линолевой кислоты 436
Масла селективной очистки с высоким индексом вязкости
в алюминиевых смазках 327, 328
в кальциевых смазках 256, 257
в литиевых смазках 311, 312
в натриевых смазках 350
Масленочные смазки (cup greases)
алюминиевые 239
кальциевые 297
Медные мыла в смазочных маслах 415
Металлов сульфиды как наполнители 136, 566, 567
Металлы порошкообразные 561, 562
в смазках для резьбовых соединений труб 562—564
в смазках для штамповки магния 562
в смазках с удельным весом выше единицы 562
как наполнители 135, 136
предотвращение образования газов при контакте со щелочами 296, 562
Методы испытания консистентных смазок 596—632
аэрируемость 611
водоупорность 621, 622
высокотемпературные свойства 612—615
заправляемость
защитные свойства 622—624
испаряемость 620, 621
коллоидная стабильность 618—620
консистенция 596—602
коррозия 622—625
липкость 621
механическая стабильность 609, 610
механические примеси 628
определение срока службы 613—615, 629, 630
прилипание к стенкам тары 605—606
противозадирные свойства 625—627
противоизносные свойства 627, 628
расход при эксплуатации
сопротивления запуску подшипников качения 606—608
текстура 611
текучесть 604
температура каплепадения 611
химическая стабильность 615—618
эффективная вязкость 602—604
Механическая обработка 174—175
литиевых смазок
оборудование 197—200
применение сетчатых фильтров 195
Механическая стабильность
влияние структуры 49—51
методы оценки 609, 610
смесей смазок 42, 43
Металки в котлах для приготовления смазок 185—189
оборудованные скребками 189, 201
Минеральные масла. См. Смазочные масла
Модификаторы структуры 45
Молибдена дисульфид
в кальциевых смазках 566, 567
в противозадирных смазках 567
защитные свойства 571, 572
как твердая смазка 572
окисление 571
чистота и дисперсность 136, 571
Мочевина в комплексных мылах 452, 454, 460, 461, 466
Мыла
волокна, строение 20—24
готовые 118—121
диспергирование 15, 16, 29, 30
как катализаторы окисления 66
как присадки 42—44
как твердые смазки 572
комплексные 448—455
кристаллизация 17
некристаллического характера 17—18
нефтяных сульфокислот 114, 358—359, 361, 432, 461, 467
оборудование для диспергирования 192, 193
определение содержания в консистентных смазках 587, 588
основные 44, 448
различных жирных кислот 29—31
различных катионов 28, 29
различных металлов в консистентных смазках 413—420
растворимость 15, 16, 30
сырье для получения 95—97
Наполнители 549—569
абразивные свойства 549—551
асбест 558—560
вермикулит 560
влияние на структуру смазок 48
волосы 568
газовая сажа 557, 558
глины 561
графит 551—557
известь 568
классификация 551
металлов соединения 564—567
определение 549
определение содержания в смазках 593, 594
порошкообразные металлы 561—564
пряжа 568

силикагель 568
слюда 560
тальк 560
Насосы
для жиров и жирных кислот 181, 182
для заправки консистентных смазок 639—642
как технологическое оборудование при производстве смазок 193—194
производительность 193, 194
развиваемый напор 193
Натриевое мыло
в виде стружек 254
готовое 119, 121
получение, исходя из металлического натрия 156, 357
Натриевые смазки 350—395
антикоррозионные присадки 371
антиокислительные присадки 77, 78, 364, 371
безводные 360
брикетные 361—364
влияние масла на свойства 32
для подшипников качения 384, 385
для подшипников ступиц колес 385
для узлов трения шасси 385
железнодорожные, для подшипников качения 385
история 350
карданные 385
на комплексных мылах 392—393
на смешанных мылах 385—392
обезвоживание 366
органические загустители 369, 370
противозадирные присадки 371
свойства 371—384
структура 351
сырье 350—351
текстильные 385
технология производства 154—157, 351—369
Натрия соединения
гидроокись 131, 132
сульфонаты в натриевых смазках 358, 359, 361, 364
сульфонаты как антикоррозионная присадка 371
Нафтеновые кислоты
доступность 111, 112
мыла 428, 437, 438
свойства 111
состав 111, 112
товарные сорта 111
Нейтрализация жирных кислот 146, 147
Немыльные загустители 489—548
аттапульгит коллоидальный 543—545
газовая сажа 505
гидроокиси металлов 523, 524
неорганические гели 507—523
органические мыла 493—495
органофильные бентониты 524—542
полимерные соединения 496—499
силикагель 507—523
структура 491—493
углеводы и белки 496
фталоцианины 499—505
Непрерывные процессы производства консистентных смазок
алюминиевые смазки 161—163
кальциевые смазки 163—167
колесная смазка 167
литиевые смазки 169—172
натриевые смазки 167, 168
Непрерывный процесс приготовления мыла
установки 192
Нефтепродукты окисленные 114, 115
Нефтяные остатки как смазочные материалы 577—580
Низкотемпературные консистентные смазки 507, 558
Никелевые смазки 417
Обезвоживание консистентных смазок 175, 204
Оборудование для производства консистентных смазок 178—210
варочные котлы с рубашкой 186—189
деаэрация смазок 204
диспергирование мыл 192, 193, 196—200
дозировка сырья 184, 185
контрольно-измерительная аппаратура 189
механическая обработка смазок 195—200
обезвоживание смазок 175, 204
охлаждение смазок 201—203
полуавводские установки 171, 172, 207—210
приготовление мыл 185—192
упаковка смазок 205—207
хранение гидроокиси натрия 182, 183
хранение жиров 181, 182
хранение масел 179—181
хранение смазок 204—205
Одоризаторы в смазках 134
Окиси металлов в смазках
как компоненты смазок 564—566
как наполнители 135
методы диспергирования 564
назначение 564—565
Окисляемость смазок
антиокислительные присадки (см.)
зависимость от
присутствия влаги 72, 73
присутствия глицерина 64
присутствия органических соединений 65
радикала жирной кислоты 63, 64
свойств смазочного масла 61, 63
температуры 64, 65
катализаторы 65—67
Олефиновые полимеры 137, 138
Омыление жиров
в безводной среде 146
в присутствии керосина 155
зависимость от
концентрации сырьевых компонентов 145
перемешивания 145, 146
присутствия воды 352
температуры 145
катализаторы 146, 147
металлическим натрием 156
технологическое оборудование 185—192
число омыления 103

Омыляемые продукты, доступность и масштабы потребления 95—97
Органические основания как загустители 493—495
Ориентация мыльных волокон 22, 23
Охлаждение смазок при производстве
аппарат «Вотатор» 161, 162, 170, 201, 223, 225
конструкция холодильников для смазок 201—203
применение скребковых мешалок для улучшения охлаждения 201
Пальмовое масло 99, 100, 105, 106
«Паратак» (изобутилен) 234
Парафин 580
Петролатум
как смазочный материал 579, 580
свойства 125
Пневматические солидолонагнетатели 206, 639, 640
Подбор консистентных смазок для различных условий и механизмов 645—667
Подогрев
аппарат «Вотатор» 161, 168, 169, 224
варочных котлов 185—187
теплоносителем «Доутерм» 193
трубопроводов 180, 182
Полиалкиленгликоли 138
Полибутены 137, 138
как загустители в консистентных смазках 496
Пресс-масленки. См. Заправка консистентных смазок
Приборные смазки, подбор 867
Приборы и установки для испытания смазок
капиллярный вискозиметр 602—604
машина трения Алмен 627
машина трения Тимкен 625
машина трения Фалекс 627
машина трения четырехшариковая 625, 626
мешалка от пенетрометра с механическим приводом 610
микромешалка от пенетрометра 610
пенетрометры с уменьшенными конусами 590, 591
прибор для испытания испаряемости 620, 621
приборы для оценки коллоидной стабильности 618—620
различные стенды для испытания смазок 628—631
роликовый прибор Шелл для оценки механической стабильности 609, 610
стенды для испытаний подшипников качения 606, 607
стенд для испытания шестерен 627, 628
стенды для оценки высокотемпературных свойств 612—615
установка для динамического окисления 617, 618
установка для оценки фреттинг-коррозии 624, 625
Приготовление мыл в автоклавах
кальциевых 159, 160, 269, 270
литиевых 160, 325
натриевых 160, 366
смешанных 160, 161, 433, 434
Применение консистентных смазок 633—677
заправка 635—645
подбор смазок 645—667
сроки смены 668
степень заполнения узлов трения 668, 669
хранение и транспортировка 633—635
Присадки в консистентных смазках 32—45, 60—94
антикоррозионные (См.)
антиокислительные (См.)
антипенные (См.)
влияние на структуры смазок 32, 33
вязкостные 91, 263, 264
депрессорные 91, 92
классификация 60
модификаторы структуры 32, 33
мыла как присадки 42—44
отличные от модификаторов структуры 60—94
противозадирные 87—89
противоизносные 90
стабилизаторы цвета 90—91
увеличивающие водоупорность 87
увеличивающие липкость 92, 263
Прозрачность смазок, влияние структуры 56
Производство консистентных смазок
технологическое оборудование 178—210
технологические схемы 142—177
Противозадирные консистентные смазки 403, 430, 431, 466, 467
для прокатных станов 663, 664
содержащие асбест 558
содержащие газовую сажу 558
содержащие дисульфид молибдена 566, 567
содержащие битумы 578
Противозадирные присадки 87—89
Противозадирные пасты 404, 566
Противоизносные присадки 90
Противоизносные свойства. Метод оценки 627, 628
Противопожарные мероприятия при производстве смазок 144
Пчелиный воск 117
Растительные масла 90, 100, 105, 106
Расфасовочные машины Баретта 205—207, 205, 206
Расходомеры масляные 184, 185
Рельсовые смазки 296, 301, 302, 556, 566
Рессорные смазки
алюминиевые 239
на комплексных свинцово-натриевых мылах 404
применение 674, 675
рекомендуемые 404, 560, 561
содержащие графит 556
содержащие тальк 560, 561
Ротационные насосы 193, 194
Ртутные смазки 417
Рыбий жир 104
Свинцовые мыла
в брикетных смазках 404
в комплексных мылах 398, 399
12-оксистеариновой кислоты 397, 398
как противозадирные присадки 430, 431

нафтеновых кислот 396
получение 398, 399
стеариновой кислоты 397
Свинцовые смазки 396—404
загущенные нафтенатом свинца 396
история 396
модификаторы структуры 400
на комплексных мылах 402
на смешанных мылах 400—402
наполнители 403, 404
применение 404
производство 398—400
противозадирные 403
структура 397, 398
сырье 396, 397
Серебряные смазки 418
Сетчатые фильтры
для диспергирования мыл в масле 195, 196
для фильтрации консистентных смазок 195, 196
Силикагелевые смазки 507—522
применение 521—522
производство 512—516
свойство 516—521
Силикагель
как загуститель 508, 509
получение 508, 509
структура 509, 510
структурообразование в жидкостях 46
Силиконовые жидкости
в литиевых смазках 336—339
в сажевых смазках 558
состав и свойства 139, 140
Синтетические масла
литиевые смазки 334—339
олефиновые полимеры 137, 138
определение содержания в смазках 582—587
полиалкиленгликоли и их производные 138
силиконовые жидкости 139, 140
сложные эфиры 138, 139
смазки, загущенные смешанными мылами 440
хлорированные углеводороды 140
Сложные диэфиры
в литиевых смазках 334—339
применение 138,139
свойства 138, 139
смеси с силиконовыми жидкостями 336, 337
Сложные эфиры
алкилэфиры бензойной, молочной, щавелевой и рицинолевой кислот 440
в литиевых смазках 334—339
в натриевых смазках 370, 371
в смазках на смешанных мылах 440
как стабилизаторы структуры в кальциевых смазках 261
как третий компонент консистентных смазок 39
свойства 138, 139
Слюда как наполнитель 135, 560
Смазки для
букс железнодорожных вагонов 385, 657, 658
бумагоделательных машин 364, 365, 422
вибрационных грохотов 521
водяных насосов 239, 297, 675
воздушных тормозов 667
волочения проволоки 558, 561, 563, 567, 572
горнодобывающего оборудования 299, 665
коромысел авиадвигателей 239
кукурузно-уборочных машин 299
нефтепромыслового оборудования 665
оборудования цементных заводов 364
обработки цветных металлов 411
плунжеров гидравлических подъемников 418
пневматических инструментов 300, 667
подвесных моторов 299, 666
подводных лодок 441, 562
подшипников качения 357, 360, 385, 386, 477, 502, 522, 650—652, 676
подшипников установки для производства целлофана 411
прокатных станов 253, 299, 300, 401—403, 430, 467, 542, 555, 560, 663
резины 557, 572
резьбовых соединений 239, 295, 404, 556, 557, 562—564, 567, 568
рулевого управления 239
стеклянных шлифов 236
текстильных машин 300, 385, 521, 522, 542, 666
узлов трения шасси 238, 239, 298, 385, 391, 562, 653, 654, 669
установок для производства синтетической резины 411
фрикционных передач 567
цепей (см. также Канатные смазки) 658
червячных передач 403
штамповки 562, 568, 572
Смазочные масла
анализ 129, 130
анилиновая точка 129
влияние на структуру смазок 31, 32
воды содержание 130
вязкость 125
зависимость химической стабильности от состава 62, 63
индекс вязкости 129
классификация 122
определение содержания в смазках 582—587
плотность 125
ресурсы 122
свойства 125, 128, 129
синтетические. См. Синтетические масла
сорта 122—128
спецификации 126—128
стоимость 121, 122
температура вспышки 125, 128
температура застывания 128, 129
цвет 129
число нейтрализации 129
число осадка 130
Смешиваемость
мыльных смазок 42—44
натриевых смазок с другими смазками 383

Смоляные масла
применение в производстве колесных смазок 301—303
свойства 112—113
Соевое масло 99, 100, 106
Спермацетовое масло 117, 118
Спирты
в алюминиевых смазках 232
в кальциевых смазках 260—262
как третий компонент смазок 37, 38
Стабилизаторы цвета 90, 91
Стеариновой кислоты мыла 118, 119
Стронциевые смазки 405—412
антиокислительные присадки 78
высокотемпературные 411
история 405
на комплексных мылах 407—410
на нормальных мылах 406, 407
на смешанных мылах 410, 411
применение 411
свойства 411
структура 406
сырье 405, 406
широкого назначения 411
Стронция соединения 405
Структура консистентных смазок 15—59
алюминиевых 25
аттапульгитовых 47
бентонитовых 46—47
влияние на свойства 48—57
влияние отдельных соединений
аминов 38
воды 33—37
жирных кислот 39—42
катиона мыла 28, 29
мыл второго основания 42—44
наполнителей 48
присадок 45
радикалов жирной кислоты в мыле 29, 31
смазочных масел 31, 32
спиртов 37, 38
фенолов 38
вторичная 24
методы изучения 15, 24
силикагелевых 46
современные представления 17
оптимальная форма мыльных волокон 24
Сульфоновые кислоты и их соли 114
Сурепное масло 99, 100, 106
Сырье для производства смазок 95—141
Талловое масло 113, 114
Тальк
как наполнитель 560, 561
свойства 135
Твердые смазки 569—574
воски (парафины) 573
графит 570, 571
жиры и жирные кислоты 572, 573
классификация 569
мыла 572
мягкие металлы 573
полимерные пленки 574
применение 574
свойства 569
селениды 571, 572
способы нанесения 570
сульфиды 571, 572
теллуриды 571, 572
химические покрытия 578
Текстура консистентных смазок
влияние на применение 56, 57
влияние структуры на текстуру смазок 56, 57
методы оценки 611
Текучесть (вязкость) консистентных смазок
влияние структуры на 52, 53
методы оценки 602—605
Температура каплепадения консистентных смазок
влияние длины цепи жирной кислоты 31
влияние ненасыщенности жира 30,31
методы оценки 611
Теплоноситель «Доутерм» 331
Технология изготовления консистентных смазок 142—177
механическая обработка
наполнителей 174
немыльных загустителей 172—174
непрерывный процесс производства
алюминиевых смазок 162, 163
кальциевых смазок 163—167
колесных смазок 167
литиевых смазок 169—172
натриевых смазок 167, 168
основные стадии процесса производства 142, 144, 178, 179
периодический процесс производства 142—162
приготовление мыл в автоклавах 159—161
производство смазок в открытых котлах 147—159
Тиксотропия консистентных смазок
и структура 49—51
методы оценки 608—610
фталоцианиновых смазок 48
Тракторные смазки
бариевые 253
подбор 656, 657
с асбестовым наполнителем 558
Трансмиссионные смазки
для закрытых шестерен 401—404
для открытых шестерен 557, 562, 579, 658, 659
для шестеренчатых передач моечных машин 560
Тунговое масло
Углеводы как загустители в консистентных смазках 496, 560, 568, 569
Углекислый газ
при получении комплексных мыл 454, 455
сухой лед при охлаждении смазок 148
Удельное давление по Герцу 626
Уксусная кислота 115
в комплексных мылах 448, 457
Упаковка консистентных смазок 205—207
Уплотнительные смазки 514, 522, 568
для низкотемпературных химических процессов 419
для пробковых кранов 236, 370, 435, 560
стойкие к хлористому алюминию 237, 436
Установка «Стратко» 190, 191
использование для получения натриевых смазок 366
свинцовых мыл 398

Фазовые переходы 51, 52
Фенолы
как присадки в смазках 232, 233
как третий компонент смазок 38
Фильтр Куно 196
Фреттинг-коррозия
методы оценки 624, 625
присадки для предотвращения 567, 574
Фталоцианиновые смазки 499—505
антиокислительные присадки 81
диспергирование загустителя 500, 501
механическая стабильность 48, 504
свойства 501—505
структура 500
Фторуглеродные масла 498, 499
Хлопковое масло 99, 100, 105
Хлорированные дифенилы (ароклоры) как синтетические масла 140, 440
Хранение и транспортировка консистентных смазок 204, 205, 633—635
Хромовые мыла в консистентных смазках 114, 115
Цериевые мыла в смазочных маслах 114
Цинка окись 565
Цинковая пыль 136
Цинковые мыла 418—420
в водоупорных смазках 418
в низкотемпературных смазках 418—420
в смазках для производства бутилкаучука 419
в смазках, стойких к углеводородным растворителям 419
как антиокислительные присадки 429—430
как присадки для повышения водоупорности 429
как присадки для улучшения коллоидной стабильности 428
нафтеновых кислот 420
свойства 121
смоляных кислот 429
стеариновой кислоты 427
Шерстяной жир. См. Ланолин
Шприцы. См. Заправка консистентных смазок
Щелочи
свободные как компонент смазок 44, 45
свойства и технические условия на товарные сорта 130—133
Эллинговые (стапельные) смазки 304, 568
Эффективная вязкость смазок
и прокачиваемость 605
влияние структуры 52, 53
определение 602—605

ОГЛАВЛЕНИЕ

Стр.

Предисловие 7

Глава 1. Введение

1. Определение понятия консистентные смазки 9
2. Масштабы производства консистентных смазок 9
3. Роль консистентных смазок в сельском хозяйстве, транспорте и промышленности 10
4. Особенности применения консистентных смазок 12
5. Прогресс в области производства консистентных смазок 13

Глава 2. Структура

1. Компоненты консистентных смазок 15
2. Диспергирование мыл 15
3. Кристаллизация мыл 17
4. Современные представления о структуре консистентных смазок 17
5. Фазовые состояния мыл в смазках 17
6. Расположение молекул в волокнах мыл 19
7. Строение волокон мыл и характер структурного каркаса смазок 21
8. Межмолекулярные силы 25
9. Состояние масла в консистентных смазках 26
10. Влияние катиона мыла на структуру смазок 28
11. Влияние жирнокислотного радикала мыла на структуру смазок 29
12. Влияние масла на структуру смазок 31
13. Влияние третьего компонента на структуру смазок 32
14. Вода как третий компонент консистентных смазок 33
15. Спирты как третий компонент консистентных смазок 37
16. Фенолы как третий компонент консистентных смазок 38
17. Амины как третий компонент консистентных смазок 38
18. Сложные эфиры как третий компонент консистентных смазок 39
19. Жирные кислоты как третий компонент консистентных смазок 39
20. Мыла как присадки в консистентных смазках 42
21. Свободная щелочь как компонент консистентных смазок 44
22. Влияние присадок на структуру смазок 45
23. Немыльные загустители в консистентных смазках 45
    - Силикагелевые загустители 46
    - Глиняные загустители 46
    - Фталоцианиновые загустители 48
    - Сажевые загустители 48
24. Влияние наполнителей на структуру смазок 48
25. Влияние структуры на физические свойства консистентных смазок 48
    - Общие сведения 48
    - Влияние структуры на консистенцию смазок 48
    - Влияние структуры на механическую стабильность смазок 49
    - Влияние температуры на структуру смазок 51
    - Влияние структуры на вязкость смазок 52
    - Тиксотропные свойства и структура смазок 53
    - Влияние структуры на коллоидную стабильность смазок 55
    - Влияние структуры на внешний вид смазки 56

Глава 3. Присадки к консистентным смазкам

1. Общие сведения . . . 60
2. Антиокислительные присадки . . . 60
3. Окисляемость минеральных масел . . . 61
4. Влияние химического состава на окисляемость масел . . . 62
5. Окисляемость жирных кислот . . . 63
6. Окисляемость глицерина . . . 64
7. Влияние температуры на процесс окисления . . . 64
8. Теория окисления органических соединений . . . 65
9. Катализаторы окисления . . . 65
10. Ингибиторы окисления . . . 67
11. Соединения, применяющиеся в качестве антиокислительных присадок . . . 68
12. Свойства антиокислительных присадок . . . 69
13. Методы введения антиокислительных присадок и их концентрация в смазках 70
14. Ингибитируемые смазочные материалы . . . 71
15. Антиокислительные присадки к консистентным смазкам . . . 73
    - Антиокислительные присадки к алюминиевым смазкам . . . 74
    - Антиокислительные присадки к кальциевым смазкам . . . 74
    - Антиокислительные присадки к литиевым смазкам . . . 75
    - Антиокислительные присадки к натриевым смазкам . . . 77
    - Антиокислительные присадки к бариевым и стронциевым смазкам . . . 78
    - Антиокислительные присадки к смазкам на смешанных мылах . . . 78
    - Антиокислительные присадки к неорганическим смазкам . . . 79
    - Антиокислительные присадки к бентонитовым смазкам . . . 80
    - Антиокислительные присадки к фталоцианиновым смазкам . . . 81
    - Антиокислительные присадки к смазкам на синтетических маслах . . . 81
16. Влияние антиокислительных присадок на физические свойства смазок . . . 82
17. Выводы по применению антиокислительных присадок к консистентным смазкам . . . 83
18. Деактиваторы металлов . . . 83
19. Антикоррозионные присадки . . . 85
20. Присадки, улучшающие водоупорность . . . 87
21. Противозадирные присадки . . . 87
22. Противоизносные присадки . . . 90
23. Стабилизаторы цвета . . . 90
24. Присадки, улучшающие вязкостно-температурные свойства . . . 91
25. Депрессорные присадки . . . 91
26. Присадки, улучшающие липкость . . . 92
27. Антипенные присадки, использующиеся при производстве консистентных смазок . . . 92

Глава 4. Сырье

1. Введение . . . 95
2. Омыляемые продукты . . . 95
3. Классификация жиров . . . 97
4. Состав жиров . . . 98
5. Животные жиры . . . 101
    - Свободные жирные кислоты в жирах . . . 101
    - Цвет жиров . . . 101
    - Титр жиров . . . 103
    - Вода, механические примеси и неомыляемые соединения в жирах . . . 103
    - Число омыления . . . 103
    - Иодное число . . . 103
    - Родановое число . . . 104
6. Жиры морских рыб . . . 104
7. Растительные масла . . . 105
8. Жирные кислоты . . . 106
    - Особенности применения жирных кислот . . . 106
    - Получение жирных кислот . . . 109
    - Физическая обработка жирных кислот . . . 109
    - Химическая обработка жирных кислот . . . 109
    - Оценка качества жирных кислот . . . 109
9. Нафтеновые кислоты . . . 111
10. Смоляные масла . . . 112
    - Канифоль . . . 113
    - Талловое масло . . . 113
11. Сульфоновые кислоты . . . 114
12. Окисленные нефтепродукты . . . 114
13. Некоторые продукты, содержащие жирные кислоты . . . 115

14. Воски . . . 115
Шерстяной жир . . . 115
Пчелиный воск . . . 117
Карнаубский воск . . . 117
Монтан-воск (буроугольный воск) . . . 117
Продукты переработки спермацетового масла . . . 117
15. Готовые мыла . . . 118
Преимущества применения готовых мыл . . . 119
Недостатки применения готовых мыл . . . 119
Алюминиевые мыла . . . 120
Кальциевые мыла . . . 120
Бариевые мыла . . . 120
Литиевые мыла . . . 120
Натриевые мыла . . . 121
Свинцовые мыла . . . 121
Цинковые мыла . . . 121
16. Смазочные масла . . . 121
Стоимость смазочных масел . . . 121
Ресурсы смазочных масел . . . 122
Классификация смазочных масел . . . 122
Товарные сорта смазочных масел . . . 122
Свойства масел . . . 125
Вязкость . . . 125
Плотность . . . 125
Температура вспышки . . . 125
Температура застывания . . . 128
Индекс вязкости . . . 129
Цвет . . . 129
Анилиновая точка . . . 129
Анализ смазочных масел . . . 129
Число нейтрализации . . . 129
Сера в смазочных маслах . . . 130
Вода в смазочных маслах . . . 130
Число осадка . . . 130
17. Щелочи . . . 130
Гидроокись кальция . . . 130
Каустическая сода . . . 131
Гидроокись бария . . . 132
Гидроокись лития . . . 132
18. Красители . . . 133
19. Одоризаторы . . . 134
20. Наполнители . . . 134
Графит . . . 134
Асбест . . . 134
Слюда, тальк и вермикулит . . . 135
Окиси металлов . . . 135
Порошкообразные металлы . . . 135
Сульфиды металлов . . . 136
Газовая сажа . . . 136
21. Синтетические смазочные жидкости . . . 136
22. Олефиновые полимеры . . . 137
23. Полиалкиленгликоли и их производные . . . 138
24. Сложные эфиры . . . 138
25. Полисилоксановые (силиконовые) жидкости . . . 139
26. Хлорированные углеводороды . . . 140

Глава 5. Технология производства

1. Классификация процессов производства консистентных смазок . . . 142
2. Периодический процесс . . . 142
3. Особенности варки смазок в открытом котле . . . 142
4. Противопожарные мероприятия при производстве консистентных смазок . . . 144
5. Омыление жиров . . . 144
6. Периодические процессы производства смазок . . . 147
Производство алюминиевых смазок . . . 147
Производство бариевых смазок . . . 150
Производство кальциевых смазок на естественных жирах . . . 150
Производство кальциевых смазок на жирных кислотах . . . 152
Производство литиевых смазок . . . 152
Производство натриевых смазок . . . 154
Производство смазок, загущенных различными мылами . . . 157
Производство смазок на смешанных мылах . . . 157

Производство смазок на комплексных мылах 158
Производство кальциевых смазок в автоклавах 159
Производство литиевых и натриевых смазок в автоклавах 160
Производство смазок на смешанных мылах в автоклавах 160
7. Непрерывные процессы производства смазок 161
Общие сведения 161
Производство алюминиевых смазок. Применение аппарата «Вотатор» . 161
Производство алюминиевых смазок 162
Производство кальциевых смазок по методу фирмы Эссо 163
Производство кальциевых смазок 165
Производство колесной смазки 167
Производство натриевых смазок 167
Производство литиевых смазок 169
8. Производство смазок на немыльных загустителях 172
Производство смазок, загущенных соединениями азота 172
Производство фталоцианиновых смазок 172
Производство бентонитовых смазок 173
Производство смазок на глинянных загустителях 173
Производство смазок, загущенных газовой сажей 173
Производство силикагелевых смазок 173
9. Производство наполнителей для смазок 174
10. Гомогенизация как технологический процесс производства смазок . . . 174
11. Деаэрация и обезвоживание смазок 175

Глава 6. **Технологическое оборудование**

1. Общие сведения 178
2. Хранение и транспортировка сырья 179
3. Хранение и транспортировка масел 179
4. Хранение и транспортировка жиров 181
5. Хранение и транспортировка каустической соды 182
6. Хранение и транспортировка сырья, упакованного в мелкую тару . . . 183
7. Дозировка сырья 184
8. Оборудование для омыления жиров 185
Открытые котлы для периодического омыления жиров 185
Автоклавы для периодического омыления жиров 189
Установки для непрерывного омыления жиров 191
9. Установки для диспергирования загустителей 192
10. Установки для диспергирования мыл 192
11. Насосы 193
12. Установки для механической обработки смазок 195
Фильтры для смазок 195
Гомогенизаторы для смазок 196
Установки для перетирки смазок 197
13. Установки для охлаждения смазок 201
14. Непрерывный контроль консистенции смазок 203
15. Установки для обезвоживания смазок 204
16. Установки для деаэрации смазок 204
17. Резервуары для хранения смазок 204
18. Упаковка смазок 205
19. Полузаводские установки для производства смазок 207
20. Полузаводские установки для непрерывного производства смазок . . . 210

Глава 7. **Алюминиевые и консистентные смазки**

1. История 211
2. Алюминиевые мыла 211
3. Масла, используемые при производстве алюминиевых смазок. Общие сведения 214
4. Товарные сорта стеарата алюминия 214
5. Присадки и модификаторы структуры в алюминиевых смазках 215
6. Структура алюминиевых смазок 216
7. Свойства алюминиевых смазок 217
8. Периодический процесс производства алюминиевых смазок 219
9. Охлаждение алюминиевых смазок 221
10. Механическая обработка и фильтрация алюминиевых смазок 223
11. Непрерывный процесс производства алюминиевых смазок 224
12. Мыла, используемые при производстве алюминиевых смазок 225
13. Масла, используемые при производстве алюминиевых смазок 227
14. Жирные кислоты как присадки к алюминиевым смазкам 229
15. Мыла как присадки к алюминиевым смазкам 230

16. Амины как присадки к алюминиевым смазкам . . . 231
17. Спирты как присадки к алюминиевым смазкам . . . 232
18. Фенолы как присадки к алюминиевым смазкам . . . 232
19. Полимеры как присадки к алюминиевым смазкам . . . 233
20. Различные присадки к алюминиевым смазкам . . . 235
21. Наполнители в алюминиевых смазках . . . 235
22. Алюминиевые смазки на синтетических маслах . . . 235
23. Алюминиевые смазки, содержащие мыла, получаемые в процессе производства . . . 236
24. Комплексные алюминиевые мыла . . . 237
25. Основные особенности производства алюминиевых смазок . . . 238
26. Применение алюминиевых смазок . . . 238
27. Будущее алюминиевых смазок . . . 239

Глава 8. **Бариевые консистентные смазки**

1. История . . . 243
2. Сырье . . . 243
3. Структура бариевых смазок . . . 244
4. Присадки к бариевым смазкам . . . 244
5. Производство бариевых смазок . . . 244
Бариевые смазки на смешанных мылах . . . 247
Бариевые смазки на комплексных мылах . . . 247
6. Свойства и применение бариевых смазок . . . 248
7. Специальные бариевые смазки . . . 252
8. Анализ бариевых смазок . . . 253
9. Будущее бариевых смазок . . . 253

Глава 9. **Кальциевые консистентные смазки**

1. История . . . 255
2. Сырье . . . 255
3. Структура кальциевых смазок . . . 257
4. Присадки к кальциевым смазкам . . . 258
Вода как модификатор структуры кальциевых смазок . . . 258
Различные стабилизаторы структуры кальциевых смазок . . . 260
Противозадирные присадки . . . 262
Антиокислительные присадки . . . 262
Антикоррозионные присадки . . . 263
Присадки, повышающие липкость . . . 263
Присадки, улучшающие вязкостно-температурные свойства . . . 263
5. Производство кальциевых смазок . . . 264
Производство кальциевых смазок на естественных жирах . . . 264
Производство кальциевых смазок на жирных кислотах . . . 270
6. Выходы кальциевых смазок . . . 274
7. Влияние на выход кальциевых смазок жировых материалов . . . 275
8. Влияние на выход кальциевых смазок качества минеральных масел . . . 276
9. Влияние на выход кальциевых смазок неомыленных жиров и свободных жирных кислот . . . 277
10. Влияние на выход кальциевых смазок стабилизаторов структуры . . . 278
11. Влияние на выход кальциевых смазок технологии производства . . . 278
12. Влияние на выход кальциевых смазок мыл других оснований . . . 278
13. Красители и одоризаторы . . . 278
14. Основные особенности производства кальциевых смазок . . . 279
15. Кальциевые смазки на смешанных мылах . . . 280
16. Кальциево-натриевые смазки . . . 280
17. Мыла некоторых металлов, используемые при производстве кальциевых смазок . . . 282
18. Кальциевые смазки на комплексных мылах . . . 283
19. Кальциевые смазки на синтетических маслах . . . 283
20. Свойства кальциевых смазок . . . 284
Внешний вид . . . 284
Запах . . . 284
Консистенция . . . 284
Предел прочности и аффективная вязкость . . . 285
Прилипаемость к стенкам тары . . . 285
Тиксотропные свойства . . . 286
Температурные пределы применения . . . 287
Температура каплепадения . . . 288
Коллоидная стабильность . . . 289
Механическая стабильность . . . 290

Антиокислительная стабильность 290
Водоупорность 290
Защитные свойства 291
Смешиваемость 292
Дополнительные характеристики 292
21. Графит в кальциевых смазках 292
22. Асбест в кальциевых смазках 294
23. Окиси металлов в кальциевых смазках 294
24. Порошкообразные металлы в кальциевых смазках 295
25. Глина и тальк в кальциевых смазках 296
26. Различные наполнители в кальциевых смазках 296
27. Применение кальциевых смазок 297
28. Кальциевые смазки холодной варки (колесные смазки) 301
29. Наполнители в кальциевых смазках холодной варки 303
30. Применение кальциевых смазок холодной варки 303
31. Улучшение качества кальциевых смазок холодной варки (колесных смазок) 304
32. Будущее кальциевых смазок 304

Глава 10. Литиевые консистентные смазки

1. История 307
2. Сырье 308
Литиевые мыла 308
Гидроокись лития и углекислый литий 309
Жиры и жирные кислоты, используемые для получения литиевых мыл . 310
Синтетические масла в производстве литиевых смазок 310
Присадки и модификаторы структуры 310
3. Структура литиевых смазок 310
Влияние минеральных масел на структуру литиевых смазок 311
Влияние синтетических масел на структуру литиевых смазок 312
Влияние жирных кислот на структуру литиевых смазок 313
4. Кислоты или сложные эфиры как модификаторы структуры литиевых смазок 317
5. Мыла как модификаторы структуры литиевых смазок 318
6. Спирты и гликоли как модификаторы структуры литиевых смазок 320
7. Полимеры как модификаторы структуры литиевых смазок 321
8. Антиокислительные присадки 321
9. Антикоррозионные присадки 323
10. Присадки различных типов 323
11. Производство литиевых смазок 323
Получение литиевых мыл 324
Диспергирование литиевых мыл при высоких температурах 325
Диспергирование литиевых мыл при низких температурах 326
Охлаждение литиевых смазок 327
Механическая обработка литиевых смазок 330
12. Непрерывный процесс производства литиевых смазок 331
13. Литиевые смазки на синтетических маслах 334
14. Свойства и применение литиевых смазок 339
15. Литиевые смазки на смешанных мылах 345
16. Комплексные мыла как загустители литиевых смазок 347

Глава 11. Натриевые консистентные смазки

1. История 350
2. Сырье 350
3. Структура натриевых смазок 351
4. Производство натриевых смазок 351
Общие сведения 351
Производство натриевых смазок на естественных жирах 351
Производство натриевых смазок в котлах с огневым подогревом . . . 354
Производство натриевых смазок на жирных кислотах 356
Производство коротковолокнистых и гладких натриевых смазок 357
Производство брикетных натриевых смазок 361
Производство натриевых смазок для металлургического оборудования . 364
Производство натриевых смазок в автоклавах 366
Выходы натриевых смазок 367
Общие выводы по производству натриевых смазок 369
5. Натриевые смазки, содержащие органические загустители 369
6. Синтетические масла, используемые при производстве натриевых смазок . 370
7. Присадки к натриевым смазкам 371

8. Свойства натриевых смазок 371
Структура и внешний вид 371
Запах натриевых смазок 372
Консистенция 372
Предел прочности и эффективная вязкость 373
Прилипаемость к стенкам тары и прокачиваемость 374
Тиксотропные свойства 374
Температурные пределы применения 375
Температура каплепадения 376
Коллоидная стабильность 377
Механическая стабильность 378
Антиокислительная стабильность 378
Защитные свойства 383
Смешиваемость с другими смазками 383
Дополнительные характеристики 383
9. Наполнители в натриевых смазках 384
10. Применение натриевых смазок 384
11. Натриево-кальциевые смазки 385
12. Натриево-алюминиевые смазки 387
13. Натриево-бариевые смазки 388
14. Натриево-литиевые смазки 390
15. Натриево-свинцовые смазки 391
16. Натриевые смазки на смешанных мылах 391
17. Натриевые смазки на комплексных мылах 392

Глава 12. **Свинцовые консистентные смазки**

1. История 396
2. Сырье 396
3. Структура свинцовых смазок 397
4. Производство свинцовых мыл 398
Свинцовые смазки на нормальных мылах 399
Свинцовые смазки на смешанных мылах 400
Свинцовые смазки на комплексных мылах 402
Противозадирные свинцовые смазки 403
5. Наполнители в свинцовых смазках 403
6. Применение свинцовых смазок 404

Глава 13. **Стронциевые консистентные смазки**

1. История 405
2. Сырье 405
3. Структура стронциевых смазок 406
4. Стронциевые смазки на нормальных мылах 406
5. Стронциевые смазки на комплексных мылах 407
6. Производство стронциевых смазок на комплексных мылах 408
7. Стронциевые смазки на смешанных мылах 410
8. Применение стронциевых смазок 411

Глава 14. **Мыла некоторых металлов как компоненты консистентных смазок**

1. Общие сведения 413
2. Бериллиевые смазки 414
3. Кадмиевые смазки 414
4. Цериевые мыла в смазочных маслах 414
5. Хромовые мыла в консистентных смазках 414
6. Кобальтовые смазки 415
7. Медные мыла в смазочных маслах 415
8. Железные мыла в консистентных смазках 415
9. Магниевые смазки 415
10. Марганцевые мыла в смазочных маслах 417
11. Ртутные смазки 417
12. Никелевые смазки 417
13. Серебряные смазки 418
14. Оловянные мыла в консистентных смазках 418
15. Цинковые мыла в консистентных смазках 418

Глава 15. **Консистентные смазки на смешанных мылах**

1. Общие сведения 421
2. Структура смазок на смешанных мылах 421

3. Свойства смазок на смешанных мылах 422
Механическая стабильность 422
Структурные изменения 425
Консистенция 426
Коллоидная стабильность 427
Температурные пределы применения 428
Водоупорность 429
Антиокислительная стабильность 429
Противозадирные свойства 430
Коэффициент трения 431
Обратимость структуры 431
Прозрачность 432
Поверхностное натяжение 432
4. Производство смазок на смешанных мылах 432
Производство смазок на смешанных мылах с получением мыл в процессе производства 433
Производство смазок на смешанных мылах с раздельным получением мыл в процессе производства 434
Щелочи и соли при производстве смазок на смешанных мылах 435
Производство смазок на смешанных мылах с использованием готовых мыл и мыл, получаемых в процессе производства 436
Производство смазок на готовых смешанных мылах 437
5. Холодная варка смазок на смешанных мылах 438
6. Синтетические масла, используемые при производстве смазок на смешанных мылах 440
7. Наполнители в смазках на смешанных мылах 440
8 Выводы 441

Глава 16. **Консистентные смазки на комплексных мылах**

1. Общие сведения 443
2. История 443
3. Структура 443
4. Смазки на гидратированных мылах 444
Смазки на гидратированных кальциевых мылах 445
Смазки на гидратированных алюминиевых мылах 445
Смазки на гидратированных бариевых мылах 446
Смазки на гидратированных литиевых мылах 446
Смазки на гидратированных натриевых мылах 446
Смазки на гидратированных стронциевых мылах 447
5. Смазки на кислых мылах 447
6. Смазки на основных мылах 448
7. Получение комплексных соединений мыло — соль 448
8. Свойства комплексных мыл 450
9. Патентные данные о смазках на комплексных мылах 451
10. Методы получения комплексных мыл 453
Алюминиевые смазки на комплексных мылах 456
Бариевые смазки на комплексных мылах 457
Кальциевые смазки на комплексных мылах 461
Литиевые смазки на комплексных мылах 469
Магниевые смазки на комплексных мылах 471
Свинцовые смазки на комплексных мылах 472
Натриевые смазки на комплексных мылах 473
Стронциевые смазки на комплексных мылах 483
11. Свойства и применение смазок на комплексных мылах 485
12. Анализ смазок на комплексных мылах 486
13. Будущее смазок на комплексных мылах 486

Глава 17. **Консистентные смазки на немыльных загустителях**

1. Общие сведения 489
2. Структура смазок на немыльных загустителях 491
3. Производные органических оснований как загустители в консистентных смазках 493
Углеводы и белки 496
Полимеры 496
Фталоцианиновые пигменты 499
Ацетиленовая сажа 505
4. Неорганические гели как загустители в консистентных смазках 507
Производство силикагелевых загустителей 508
Структура силикагеля 509
Увеличение водоупорности силикагеля 510

Производство силикагелевых смазок 512
Свойства силикагелевых смазок 516
Применение силикагелевых смазок 521
Мыльно-силикагелевые смазки 522
5. Гидроокиси некоторых металлов как загустители в консистентных смазках 523
6. Продукты обработки глины как загустители в консистентных смазках . . 524
История смазок на глиняных загустителях 524
Структура «бентонов» и смазок, полученных на их основе 525
Сырье, используемое в производстве бентонитовых смазок 526
Технологическое оборудование, используемое в производстве бентонитовых смазок 526
Диспергирующие добавки в производстве бентонитовых смазок 528
Основные факторы, влияющие на производство бентонитовых смазок . . 530
Рецептуры бентонитовых смазок 531
Присадки к бентонитовым смазкам 533
Производство бентонитовых смазок 535
Свойства бентонитовых смазок 536
Применение бентонитовых смазок 542
7. Коллоидальный аттапульгит как загуститель в консистентных смазках . 543
Производство аттапульгитовых смазок 543
Поверхностно-активные добавки при производстве аттапульгитовых смазок 543
Свойства аттапульгитовых смазок 545
8. Глиняные смазки 545

Глава 18. Наполнители и твердые смазочные материалы

1. Наполнители 549
Общие сведения 549
Наполнители как смазочные материалы 549
2. Неорганические наполнители в консистентных смазках 551
Графит как наполнитель в консистентных смазках 551
Графит как смазочный материал 552
Производство графитных смазок 554
Свойства графитных смазок 554
Состав и применение графитных смазок 555
Газовая сажа как наполнитель в консистентных смазках 557
Асбест как наполнитель в консистентных смазках 558
Слюда как наполнитель в консистентных смазках 560
Вермикулит как наполнитель в консистентных смазках 560
Тальк как наполнитель в консистентных смазках 560
Некоторые глины или силикаты как наполнители в консистентных смазках 561
Металлические порошки как наполнители в консистентных смазках . . 561
Окиси металлов как наполнители в консистентных смазках 564
Карбонаты металлов как наполнители в консистентных смазках . . . 566
Сульфиды металлов как наполнители в консистентных смазках 566
Различные неорганические вещества как наполнители в консистентных смазках 568
3. Органические вещества как наполнители в консистентных смазках 568
4. Твердые смазочные материалы 569
Классификация твердых смазок 569
Общие сведения о твердых смазках 569
Слоистые твердые смазочные материалы 569
Графит как твердая смазка 570
Дисульфиды, селениды и теллуриды металлов как твердые смазки . . 571
Твердые органические смазки — мыла 572
Твердые органические смазки—жиры и жирные кислоты 572
Твердые органические смазки — парафины (воски) 573
Химически активные покрытия как твердые смазки 573
Мягкие металлы как твердые смазки 573
Полимерные пленки как твердые смазки 574
Различные неорганические материалы как твердые смазки 574
Применение твердых смазок 574

Глава 19. Остаточные нефтепродукты и петролатумы как смазочные материалы

1. Общие сведения 577
2. Битумы как смазочные материалы 577
3. Применение битумов в качестве смазочных материалов 578

4. Петролатумы как смазочные материалы 579
5. Твердый парафин как смазочный материал 580
6. Смолы как антифрикционные и защитные смазки 580

Глава 20. **Химический анализ консистентных смазок**

1. Общие сведения о стандартных методах химического анализа 581
2. Цель анализа консистентных смазок 581
3. Компоненты смазок, определяемые методами химического анализа 582
Определение содержания смазочных жидкостей 582
Определение содержания загустителей 587
Определение содержания солей низкомолекулярных кислот 588
Определение содержания свободных щелочей 589
Определение содержания свободных жирных кислот 590
Определение содержания свободных жиров 591
Определение содержания модификаторов структуры 591
Определение содержания глицерина 591
Определение содержания воды 592
Определение содержания присадок 593
Определение содержания наполнителей 593
4. Идентификация металлов, входящих в состав консистентных смазок . . . 594

Глава 21. **Методы испытания консистентных смазок**

1. Общие сведения 596
2. Методы испытания консистентных смазок 596
3. Отбор проб 597
4. Консистенция 597
5. Консистенция полужидких смазок 599
6. Микропенетрометры 600
7. Зависимость консистенции смазок от температуры 601
8. Эффективная вязкость 602
9. Методы оценки вязкостных свойств 604
10. Прокачиваемость 605
11. Сопротивления вращению подшипников качения, заполненных смазками . 606
12. Тиксотропные свойства 608
13. Механическая стабильность 609
14. Сопротивляемость аэрации 611
15. Текстура 611
16. Температура каплепадения 611
17. Высокотемпературные свойства 612
18. Химическая стабильность 615
19. Коллоидная стабильность 618
20. Испаряемость 620
21. Липкость 621
22. Водоупорность 621
23. Защитные свойства 622
24. Антикоррозионные свойства 624
25. Фреттинг-коррозия 624
26. Противозадирные свойства 625
27. Противоизносные свойства 627
28. Механические примеси 628
29. Стендовые испытания 628
30. Специальные методы испытаний 630

Глава 22. **Применение консистентных смазок**

1. Особенности применения консистентных смазок 633
2. Хранение и транспортировка смазок 633
3. Подача смазок к трущимся поверхностям 635
Конструкции пресс-масленок 635
Ручные солидолонагнетатели (шприцы) 637
Наполнение ручных солидолонагнетателей 638
Ручные насосы для смазок 639
Пневматические насосы для смазок 639
Электрические насосы для смазок 641
Дозирующие устройства 642
Механические лубрикаторы 643
Централизованные системы смазки 644
Передвижные заправочные установки 645

4. Подбор консистентных смазок 645
Смазки для подшипников качения 650
Смазки широкого назначения 652
Смазки для шасси автомобилей 653
Смазки для подшипников ступиц колес автомобилей 654
Смазки для сельскохозяйственных машин 655
Смазки для строительных механизмов 655
Смазки для водяных насосов автомобилей 656
Карданные смазки 656
Тракторные смазки 656
Смазки для подшипников качения на железнодорожном транспорте . . . 657
Смазочные материалы для тросов и канатов 658
Смазочные материалы для открытых шестеренчатых передач 658
Авиационные смазки 659
Индустриальные смазки 661
Смазки для особых условий применения 663
5. Применение смазок в узлах трения 667
Смазки не могут устранить дефектов конструкции механизма 667
Карты смазки механизмов 668
Сроки смены смазок 668
Степень заполнения узлов трения смазками 668
6. Смазка автомобиля 669
Смазка шасси автомобиля 669
Смазка ступиц колес автомобиля 670
Смазка рессор 674
Смазка водяных насосов 675
Смазка карданных шарниров 675
Смазка шариковых и роликовых подшипников 676

Глава 23. **Будущее консистентных смазок**

1. Общие сведения 678
2. Смазочные жидкости 678
3. Загустители 679
4. Присадки 679
5. Улучшение эксплуатационных свойств смазок 680
6. Методы оценки качества смазок 681
7. Смазки широкого назначения 681
8. Технология производства консистентных смазок 681
9. Экономика производства консистентных смазок 681
Предметный указатель 683

Автор

К. Дж. Бонер

ПРОИЗВОДСТВО И ПРИМЕНЕНИЕ
КОНСИСТЕНТНЫХ СМАЗОК

Редактор *В. В. Синицин*
Ведущие редакторы *Е. С. Лозбякова, К. Ф. Клейменова*
Технический редактор *Э. А. Мухина*
Корректор *Л. В. Чистякова*

Подписано к набору 18/IX 1957 г.
Подписано к печати 18/II 1958 г.
Формат $70\times108^{1}/_{16}$. Т-00330.
Физ. печ. л. 44. Усл. печ. л. 60,28.
Уч.-изд. л. 65,07. Тираж 3000 экз.
Зак. 685/189. Цена 47 р.

Гостоптехиздат. Москва, К-12, Третьяковский проезд, 1/19.
Типография «Красный Печатник». Ленинград, Московский проспект, 91.