

Встановлено, що зносостійкість наплавлених шарів із ПД 1 за зношування закріпленим абразивом в 1,6 раза вища, ніж з ПД 2. У разі зношування не закріпленим абразивом зносостійкість шарів, наплавлених обома ПД, була практично однаковою з втратою маси  $(73...75) \cdot 10^{-4}$  г.

**Висновки.** Досліджено мікроструктуру наплавлених шарів із ПД 80X20P3T виробництва двох фірм – "Велтек" та "Торез". Виявлено відмінності структури наплавлених шарів, отриманих з їх використанням. Якщо, в разі використання ПД фірми "Велтек" переважає структура з однорідно розподіленими дендритами 1-3-го порядків, то у структурі з ПД фірми "Торез" менш однорідно розподілені дендрити 1-го і 2-го порядків. За складом осі дендритів 1-го порядку в наплавленому шарі з використанням ПД фірми "Велтек" відповідають фази FeCrB, а дрібніші – включенням FeCrB<sub>2</sub>, тоді як з використанням ПД фірми "Торез" – FeCrB<sub>2</sub> та Fe<sub>3</sub>C.

Встановлено, що зносостійкість шарів, наплавлених обома ПД, вища, ніж прототипу (високоміцна сталь ШХ15). Зносостійкість шарів, наплавлених обома ПД, за випробуванням не закріпленим абразивом, практично, не змінюється. За зношування закріпленим абразивом, ударним чи ударно-абразивним способом зносостійкість шару, наплавленого із ПД фірми "Велтек" від 1,5 до 2,0 разів вища, ніж наплавленого ПД 80X20P3T фірми "Торез". Це пояснюється рівномірним розподілом фаз з високою твердістю в шарі, наплавленому ПД фірми "Велтек".

### Література

1. Pelleg J. Reactions in the matrix and interface of the Fe-SiC metal matrix composite system / Pelleg J // Mater Sci Eng. – 1999. – Pp. 269. – Pp. 225-41.
2. Badisch E. Abrasive wear of high speed steels: influence of abrasive particles and primary carbides on wear resistance / E. Badisch, C. Mitterer // Tribol Int. – 2003. – № 36. – Pp. 765-70.
3. Siva K. Optimization of weld bead geometry in plasma transferred arc hardfaced austenitic stainless steel plates using genetic algorithm / K. Siva, N. Murugan, R. Logesh // Int J Adv Manuf Technol. – 2009. – № 41. – Pp. 24-30.
4. Francucci G. Abrasion resistance of ductile iron austempered by the two step process // G. Francucci, J. Sikora, R. Dommarco // Mater Sci Eng A. – 2008. – № 485. – Pp. 46-54.
5. Kassim S.R. Equivalent hardness concept and two-body abrasion of iron-base alloys / S.R. Kassim // Wear. – 2000. – № 243. – Pp. 92-100.
6. Bressan J.D. Influence of hardness on the wear resistance of 17-4 PH stainless steel evaluated by the pin-on-disc testing / J.D. Bressan, D.P. Baros, A. Sokolowski, R.A. Mesquita, C.A. Barbosa // J Mater Process Technol. – 2008. – № 205. – Pp. 9-353.
7. Celik O. High temperature abrasive wear behavior of an as-cast ductile iron / O. Celik, H. Ahlatci, E.S. Kayali, H. Cimenoglu // Wear. – 2005. – № 258. – Pp. 189-93.
8. Shan-Ping Lu. Microstructure and wear property of Fe-Mn-Cr-Mo-V alloy cladding by submerged arc welding / Shan-Ping Lu, Oh-Yang Kwon, Tae-Bum Kim, Kwon-Hu Kim // Journal of Materials Processing Technology. – 2004. – № 147. – Pp. 191-196.
9. Liyanage T. Microstructures and abrasive wear performance of PTAW deposited Ni-WC overlays using different Ni-alloy chemistries / T. Liyanage, G. Fisher, A. Gerlich // Wear. – 2012. – № 274-275. – Pp. 345–354.
10. Katsich C. Erosive wear of hardfaced Fe-Cr-C alloys at elevated temperature / C. Katsich, E. Badisch, M. Roy, G.R. Heath // Wear. – 2009. – № 267. – Pp. 1856-1864.
11. Amushahi M. Characterization of boride-rich hardfacing on carbon steel by arc spray and GMAW processes / M. Amushahi, F. Ashrafzadeh, M. Shamanian // Surface & Coatings Technology. – 2010. – № 204. – Pp. 2723-2728.
12. Badisch E. Wear behaviour of hardfaced Fe-Cr-C alloy and austenitic steel under 2-body and 3-body conditions at elevated temperature / E. Badisch, C. Katsich, H. Winkelmann, F. Franek // Tribology International. – 2010. – № 43. – Pp. 1234-1244.

13. Kirchgäßner M. Behaviour of iron-based hardfacing alloys under abrasion and impact / M. Kirchgäßner, E. Badisch, F. Franek // Wear. – 2008. – № 265. – Pp. 772-779.
14. Yuksel N. Wear behavior-hardness – microstructure relation of Fe-Cr-C and Fe-Cr-C-B based hardfacing alloys / N. Yuksel, S. Sahin // Materials and Design. – 2014. – № 58. – Pp. 491-498.
15. Buchely M. The effect of microstructure on abrasive wear of hardfacing alloys / M. Buchely, J. Gutierrez, L. Leon, A. Toro // Wear. – 2005. – № 259. – Pp. 52-61.
16. Лившиц Л.С. Металловедение для сварщиков (сварка сталей) / Л.С. Лившиц. – М. : Изд-во "Машиностроение", 1979. – 253 с.
17. Добровольский А.Г. Абразивная износостойкость материалов : справ. пособ. / А.Г. Добровольский, П.И. Кошеленко. – М. : Изд-во "Машиностроение", 1982. – 352 с.

### *Похмурская Г.В., Войтович А.А. Ударно-абразивный износ поверхностных слоев, наплавленных порошковой проволокой системы С-Сr-В-Fe*

Наплавка сплавов на основе железа широко используется для защиты машинного оборудования, работающего в условиях ударно-абразивного, абразивного износа. Наплавленные слои получены из порошковой проволоки 80X20P3T двух производителей Велтек (ПД 1) и Торез (ПД 2). По результатам анализа микроструктуры определено, что в наплавленных слоях микроструктура характеризуется как дендритная, присутствует разница по размерам и однородности твердых фаз. Износостойкость наплавленных слоев из ПД 1 в 1,6-2 раза выше при ударно-абразивной нагрузке. Установлено, что при абразивном износе наплавленные слои из ПД 1 имеют прочность в 1,5 раза выше, чем слои, наплавленные из ПД 2.

**Ключевые слова:** порошковая проволока, наплавки, износостойкость, ударные нагрузки, дендритная структура.

### *Pokhmurska G.V., Voitovych A.A. Impact-abrasive Wear of Surface Layers Weld with Cored Wire of C-Cr-B-Fe System*

Iron-based hardfacing alloys are widely used to protect machinery equipment exposed either to pure abrasion or to a combination of abrasion and impact-abrasion. Hardfaced layers were obtained by core wire, 80Cr20B3Ti chemical composition, the two manufacturers Torex and Veltec. Based on the analysis of the microstructure, the difference in Cr amount in primary carbides was obtained. The tests of wear showed difference in wear resistance at wear types. Wear resistance of deposited layers with core wire Veltec was 1.6- 2 times higher at impact-abrasive load. Durability of deposited layers with core wire Veltec is increased by homogeneity and less size solid phase structures. The average hardness solid phase was 550 HV1.

**Keywords:** wear resistance, deposited layers, core wire, impact, iron-based.

УДК 66.094.942

*Доц. Ю.Р. Мельник<sup>1</sup>, канд. техн. наук; доц. С.Р. Мельник<sup>1</sup>, д-р техн. наук; аспір. З.Ю. Палюх<sup>1</sup>; лаборант О.С. Надала<sup>2</sup>*

### **ПЕРЕРОБЛЕННЯ РОСЛИННИХ ОЛІЙ ШЛЯХОМ ЇХ АЛКОГОЛІЗУ ІЗОПРОПІЛОВИМ СПИРТОМ**

Наведено результати алкоголізу соняшникової та ріпакової олій ізопропіловим спиртом. Досліджено вплив природи каталізатора – катіоніту КУ-2-8 із іммобілізованими іонами металів – на ступінь перетворення рослинної олії. За результатами хроматографічного аналізу та визначення оптичної густини реакційної суміші оцінено можливість перебігу побічних реакцій у присутності зазначених каталізаторів. Зроблено висновки про вплив на перебіг реакції алкоголізу рослинних олій ізопропіловим спиртом природи іону металу, іммобілізованого на поверхні катіоніту, і виду олії. Отримані ре-

<sup>1</sup> НУ "Львівська політехніка";

<sup>2</sup> Академія сухопутних військ ім. гетьмана Петра Сагайдачного

зультати свідчать про доцільність застосування зазначених кислот Льюїса як каталізаторів реакції алкоголізу рослинних олій.

**Ключові слова:** алкоголіз, рослинна олія, соняшникова олія, ріпакова олія, каталізатор, катіоніт, КУ-2-8, іони металів.

**Вступ.** Одним із актуальних питань на сьогодні є заміна невідновлюваних природних ресурсів відновлюваними. Важливим напрямком є заміна частини пального – бензину і дизельного палива – біоетанолом і біодизелем, які отримують із відновлюваних видів сировини.

Біодизельне паливо або біодизель складається з моноалкілових естерів вищих карбонових кислот рослинного або тваринного походження. Найчастіше біодизель є метиловим (етиловим) естером, хоча можливе застосування й вищих спиртів – пропілових і бутилових. У промисловості процес алкоголізу олій здійснюють у присутності метилового спирту та каталізаторів лужного типу. Зазначена технологія має низку недоліків, зокрема: значна тривалість процесу, складність виділення готового продукту із реакційної маси, потреба в очищенні та нейтралізації реакційної суміші, що зумовлює істотні екологічні проблеми. Потрібно враховувати і високу токсичність метанолу.

Як каталізатори реакції алкоголізу традиційно використовують сильні луги (KOH, NaOH) [1, 2]. Каталітичну активність виявляють карбонати і алкогаліти лужних металів [3], трифторид бору [4] і навіть стінка металевого реактора, де здійснюється процес алкоголізу [5]. Варто зазначити, що для каталізу реакції алкоголізу можна також використовувати кислоти (хлоридну, сульфатну, п-толуолсульфокислоту) як індивідуально [6], так і спільно зі сполуками, здатними до комплексоутворення (етилендіамінотетраоцтову або лимонну кислоти) [7].

Незважаючи на досить високу ефективність сильних кислот як каталізаторів реакції алкоголізу тригліцеридів, є низка проблем, які виникають під час їх використання: наявність побічних реакцій [8]; кородуюча дія гомогенних каталізаторів на обладнання [9]; неможливість регенерації каталізатора; трудомісткість процесів очищення продуктів алкоголізу від каталітичних систем, наявність великої кількості відходів, які утворюються внаслідок утилізації відпрацьованих каталізаторів [7] тощо.

У зв'язку з недоліками описаних традиційних гомогенних кислотних і лужних каталізаторів ведеться пошук принципово нових і зокрема гетерогенних каталізаторів, застосування яких дає змогу спростити технологічні процеси алкоголізу олій [9]. Одним із варіантів застосування таких каталізаторів є використання катіонітів із іммобілізованими на їх поверхні йонами металів. Вони, як кислоти Льюїса, повинні бути ефективні у реакції алкоголізу тригліцеридів. Водночас, вони матимуть низку переваг, характерних для гетерогенних каталізаторів.

**Методика дослідження та аналіз результатів.** Для алкоголізу соняшникової (ДСТУ 4492:2005) і ріпакової (ДСТУ 46.072:2003) олій використовували ізопропіловий спирт (ГОСТ 9805-84). Як каталізатори процесу алкоголізу застосовували катіоніт КУ-2-8 з іммобілізованими йонами металів  $Al^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ . Лабораторна установка складалася з круглодонної колби зі зворотним холодильником і термометром. У колбу завантажували олію та ізопропіловий спирт у розрахованих кількостях, потім вносили каталізатор. Температура реакції становила 80 °С, а її тривалість – 4 год; через кожні 30 хв відбирали проби на аналіз.

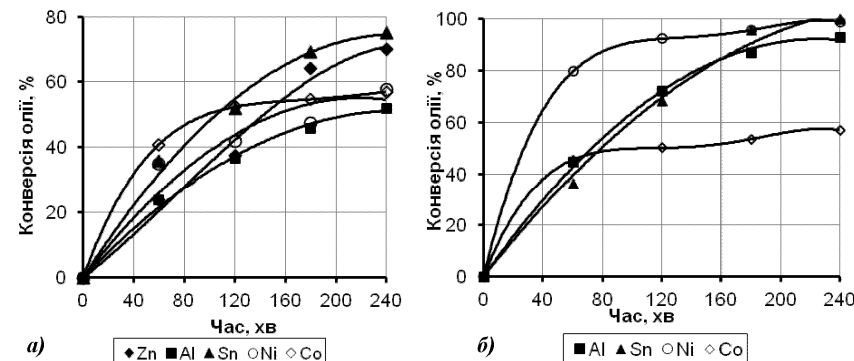
У продуктах алкоголізу визначали кислотне число (КЧ), оптичну густину реакційної суміші, вміст спирту в ній. Концентрацію ізопропілового спирту визначали хроматографічно. За концентрацією спирту визначали концентрацію олії та ступінь її перетворення. Оптичну густину реакційної суміші визначали фотоелектроколориметрично за довжини хвилі 440 нм. Збільшення оптичної густини опосередковано свідчить про перебіг побічних реакцій конденсації, які зазвичай супроводжуються збільшенням оптичної густини реакційної маси.

**Результати та узагальнення.** Вплив природи каталізатора на алкоголіз соняшникової олії вивчали у присутності катіоніту із іммобілізованими на ньому йонами металів  $Al^{3+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ . Встановлено, що жоден із досліджуваних каталізаторів не дає змогу досягнути задовільної конверсії олії за тривалості процесу 240 хв (табл. 1, рис.).

**Табл. 1. Вплив каталізатора на технологічні показники алкоголізу соняшникової олії ізопропіловим спиртом.** Мольне співвідношення олія : ізопропіловий спирт – 1:4. КЧ олії – 0,5 мг KOH/г, оптична густина олії – 0,1. Температура – 353 К, тривалість – 240 хв

Каталізатор	Конверсія олії, %	Оптична густина розчину, $n_D^{20}$	Кислотне число, мг KOH/г
$Al^{3+}$	52,0	0,05	0,5
$Sn^{2+}$	75,0	0,05	0,6
$Ni^{2+}$	57,9	0,06	0,5
$Co^{2+}$	57,0	0,12	0,7
$Zn^{2+}$	70,0	0,07	0,5

Кращі результати отримано у присутності каталізаторів на основі цинку і стануму (конверсія олії досягала 75 %), нижчу активність виявили каталізатори із іммобілізованими катіонами алюмінію, нікелю та кобальту (див. рис.). У цьому разі конверсія соняшникової олії становила 52,0-57,9 %. Якщо врахувати характер зміни кривих залежності конверсії олії від часу (див. рис., а), то можна зробити висновок, що збільшення тривалості процесу не дасть змогу істотно підвищити конверсію олії.



**Рис. Вплив каталізатора на алкоголіз соняшникової (а) та ріпакової (б) олій ізопропіловим спиртом.** Каталізатори – іони металів іммобілізовані на катіоніті КУ-2-8. Мольне співвідношення олія : ізопропіловий спирт – 1 : 4. Температура – 353 К, тривалість – 240 хв

Встановлено, що оптична густина реакційної суміші не змінюється (у разі катіоніту із іммобілізованими іонами кобальту) або навіть дещо знижується, порівняно з оптичною густиною досліджуваної олії. Такі результати опосередковано показують, що в разі використання катіоніту модифікованого катіонами металів практично не відбуваються побічні реакції. Результати хроматографічного аналізу свідчать про відсутність у реакційній суміші ізопропілового етеру, який утворюється при алкоголізі рослинних олій ізопропіловим спиртом у присутності кислотних каталізаторів. Це також підтверджує практичну відсутність небажаних реакцій.

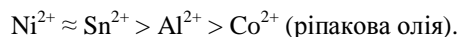
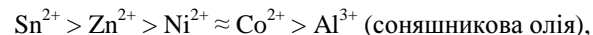
Процес алкоголізу ріпакової олії досліджено у присутності катіоніту з іммобілізованими іонами  $Al^{3+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  за аналогічних умов (табл. 2).

**Табл. 2. Вплив природи каталізатора на алкоголіз ріпакової олії ізопропіловим спиртом.** Мольне співвідношення олія: ізопропіловий спирт – 1: 4. КЧ олії – 3,9 мг КОН/г, оптична густина олії – 1,5. Температура – 353 К, тривалість – 240 хв

Каталізатор	Конверсія олії, %	Оптична густина розчину, $n_D^{20}$	Кислотне число, мг КОН/г
$Al^{3+}$	92,8	1,25	3,3
$Sn^{2+}$	100	1,3	3,8
$Ni^{2+}$	100	1,4	3,3
$Co^{2+}$	57,0	1,2	3,2

Як і при алкоголізі соняшникової олії найвищу активність виявляють катіоніти з іммобілізованими іонами стануму, а катіоніт з іммобілізованими іонами кобальту має найнижчу активність. Проте, на відміну від алкоголізу соняшникової олії, катіоніт, модифікований іонами нікелю, також дає змогу досягнути високої конверсії олії, причому саме у його присутності спостерігається найвища швидкість алкоголізу у початковий період реакції (див. рис., б). Разом з тим, при алкоголізі ріпакової олії досягається вища її конверсія, порівняно із алкоголізом соняшникової олії (див. рис.). Такі результати можуть бути пов'язані зі складом ріпакової олії, яка має вищу кислотність (3,9 мг/г), порівняно із соняшниковою (0,5 мг/г), а також містить значну кількість домішок, про що свідчить значно вища її оптична густина (1,5 порівняно із 0,1 для соняшникової). Разом з тим, як і при алкоголізі соняшникової олії, реакційна суміш має нижчу оптичну густину та кислотність, ніж вихідна ріпакова олія.

**Висновки.** Таким чином, можна зробити висновок, що на конверсію олії впливає як вид іммобілізованого на катіоніті іону металу, так і природа олії. Варто також зазначити, що незважаючи на кращі результати, досягнуті при алкоголізі ріпакової олії, загальні закономірності процесу алкоголізу зберігаються: каталізатори, які є активнішими при алкоголізі соняшникової олії, виявляють вищу активність і у реакції алкоголізу ріпакової олії (з ряду досліджених каталізаторів виділяється тільки катіоніт з іммобілізованими іонами нікелю). Таким чином, за активністю досліджені каталізатори можна розташувати у такі ряди:



Отримані результати дають змогу запропонувати каталізатори процесу алкоголізу соняшникової олії – катіоніт з іммобілізованими іонами  $Sn^{2+}$ , ріпакової олії – катіоніт з іммобілізованими іонами  $Sn^{2+}$  або  $Ni^{2+}$ .

### Література

- Zhou W. Ethyl esters from the single-phase base-catalyzed ethanolysis of vegetable Oils / W. Zhou, S.K. Konar, D.G. Boocock // JAOCS. – 2003. – № 4. – С. 367-371.
- Zihmane K. Transesterification of rapeseed and flax oils / K. Zihmane, S. Rabkevica // Latvijas Himijas Journals. – 2002. – № 1. – С. 123.
- Pat. 1215275 ЕПВ, МПК<sup>7</sup> С 11 С 3/10, С 07 С 67/03. Method for preparing fatty acid esters from seeds or fruits / Goto Fumisato, Sasaki Toshio. – Заявл. 14.12.2001; Опубл. 19.06.2002.
- Stavarache C. Ultrasonic versus silent méthylation of vegetable oils / C. Stavarache, M. Vinatoru, Y. Maeda // Ultrason. Sonochem. – 2006. – № 5. – С. 401-407.
- Kisdiana D. Catalytic effect of metal reactor in transesterification of vegetable oil / D. Kisdiana, S. Saka // JAOCS. – 2004. – № 1. – С. 103-104.
- Pat. 6768015 США, МПК<sup>7</sup> С 11 С 1/00. Method of making alkyl esters using pressure / Luchem Franz J., Troy William M.; Stepan Co, № 10/639382; Заявл. 12.08.2003; Опубл. 27.07.2004.
- Pat. 10257215. Германия, МПК<sup>7</sup> С 11 С3/10. Verfahren zur Verbesserung der Langzeitstabilität von Biodiesel / Lurgi A.G., Bnnsch Rudolf, Kastl Wolfgang, Mitschke Peter, Saft Helmut. – Заявл. 07.12.2002; Опубл. 08.07.2004.
- Тютюнников Б.Н. Химия жиров / Б.Н. Тютюнников, З.И. Бухштаб, Ф.Ф. Гладкий. – М. : Изд-во "Колос", 1992. – 448 с.
- Pat. 6960672 США, МПК<sup>7</sup> С 11 С 3/00. Processes for producing alkyl ester of fatty acid / Nakayama Masahide, Tsuto Keiichi, Hirano Takenori, Sakai Tsutomu, Kawashima Ayato, Kitagawa Hirohisa; Revo International Inc, № 10/473252; Заявл. 28.03.2002, Опубл. 01.11.2005.

### Мельник Ю.Р., Мельник С.Р., Палюх З.Ю., Надала О.С. Переработка растительных масел путем их алкоголиза изопропиловым спиртом

Представлены результаты алкоголиза растительного масла (подсолнечного и рапсового) изопропиловым спиртом. Исследовано влияние природы каталитора – катионита КУ-2-8 с иммобилизованными ионами металлов – на степень превращения растительного масла. По результатам хроматографического анализа и определения оптической плотности реакционной смеси оценена возможность протекания побочных реакций в присутствии отмеченных каталиторов. Сделан вывод о влиянии на реакцию алкоголиза растительного масла изопропиловым спиртом природы иона металла, иммобилизованного на поверхности катионита, и вида растительного масла. Полученные результаты указывают на целесообразность применения указанных кислот Льюиса в качестве каталиторов реакции алкоголиза растительного масла.

**Ключевые слова:** алкоголиз, растительное масло, подсолнечное масло, рапсовое масло, каталитор, катионит, КУ-2-8, ионы металлов.

### Melnyk Yu.R., Melnyk S.R., Palyukh Z. Yu., Nadala O.S. Processing of Vegetable Oils by their Alcoholysis with Isopropyl Alcohol

Results of sunflower-seed oil and rapeseed oil alcoholysis with isopropyl alcohol are represented. The effect of catalyst (cationite with immobilized metal ions) nature on the vegetable oil conversion has been investigated. The possibility of side reactions when using above mentioned catalysts was assessed based on chromatography results and the reaction mixture optical density values. The conclusion about the influence of nature of metal ion immobilized on cationite surface, and the oil type on the reaction of vegetable oils alcoholysis with isopropyl alcohol has been made. The results obtained shows that above mentioned Lewis acids are expedient to be used as vegetable oils alcoholysis catalysts.

**Keywords:** alcoholysis, vegetable oil, sunflower-seed oil, rapeseed oil, catalyst, cationite, KU-2-8, metal ions.