

życie do celów napędowych można by bez przeszkód technicznych zwiększyć z korzyścią dla odbiorców. Wiadomo bowiem, że benzol motorowy, względnie lotniczy, posiada szereg zalet, z których najważniejszą jest jego zdolność do wysokiego sprężania i oporność na stukanie w cylindrze. Te właściwości stawiane przez konstruktorów silników spalinowych materiałom napędowym, są powiązane z wydajnością termiczną i mechaniczną silnika. Mieszanina wybuchowa poddana w cylindrze większemu sprężeniu, pracuje z większym współczynnikiem wydajności. Sprężanie jednak jest ograniczone właściwościami materiału napędowego. I gdy benzol motorowy pozwala na sprężanie 8:1, to przy normalnej benzynie stosunek ten rzadko osiąga 5:1. Również oporność na stukanie jest większa przy benzolu motorowym wzgl. lotniczym. Silnik pracuje równo, zużycie tłoków, przekładni, panewek jest mniejsze.

To też benzol lotniczy jest chętnie stosowany w lotnictwie, gdzie jest wymagany materiał napędowy o dużej sprężalności i oporności na stukanie. Nadto benzol lotniczy, posiadając wysoki ciężar właściwy, wynoszący w 15°C około 0,875, pozwala więcej zabrać kG do zbiornika, a tym samym przedłużyć lot.

Benzol lotniczy zmieszany z benzyną i z bezwodnym spirytusem, daje mieszaniny najkorzystniej dostosowane do wymagań konstruktorów silników spalinowych. Gdybyśmy mieli znormalizowane mieszaniny trójskładnikowe, oparte o benzynę, benzol i spirytus, nie tylko lotnictwo,

lecz i pozostali konsumenci mogliby osiągnąć lepsze wydajności, lepiej wykorzystać energię napędu.

A przecież jest nakazem gospodarczym, by rozporządzać dobrą wykorzystaną z maksimum możliwości technicznych. Lecz technika, mimo swego podstawowego znaczenia w budowie i rozbudowie dobrobytu, nie uzyskuje jeszcze należnego jej miejsca i uznania. Jeszcze cena i ilość mają większe znaczenie, niż bilans energetyczny i lepsze wykorzystanie czasu.

Traktując węgiel jako źródło energii i zestawiając rodzaje zapotrzebowań, można ustalić praktyczne stadia przeróbki, by poszczególne potrzeby zostały zaspokojone.

Praktyczne wyniki, osiągnięte w skali przemysłowej, pozwalają twierdzić, że materiały napędowe, otrzymywane z węgla przez suchą destylację, lub przez syntezę, udostępniły wykorzystanie energii dla pokonywania przestrzeni i skracania czasu.

Lotnictwo, będące symbolem skrótu odległości i czasu, korzysta i korzystać będzie z węglowodnorodnych w szerokim zakresie, — jeśli na razie prawie wyłącznie z węglowodorów niskowrzących, to w miarę zastosowań silników Diesla i oleje napędowe wyżej wrzące użyte będą z dobrym wynikiem.

Technika w najbliższej przyszłości określić będzie ściśle kryteria i normy, pozwalające uniknąć marnotrawstwa energii i podnieść w poszczególnych wypadkach współczynniki jej wydajności.

PALIWA LOTNICZE

Niezmiennie szybki rozwój motoryzacji, a zwłaszcza lotnictwa i związanego z nim budownictwa silnikowego w ostatnich dziesiątkach lat, zmusił również technologów naftowych do szukania nowych dróg, aby nadążyć stawianym wymaganiom. Wymagania te szły przede wszystkim w kierunku usprawnienia pracy silników samochodowych i lotniczych, a więc podwyższenie sprawności termodynamicznej i mechanicznej. Większą sprawność uzyskiwano drogą zwiększania stopnia kompresji mieszanki paliwa z powietrzem, z czym związana jest wyższa ekonomia termodynamiczna procesu spalania jej i wyższy skutek użyteczny pracy silnika. Następnie usiłowano ułatwić start przez podwyższenie mocy startowej silnika, szczególnie ważnej dla startu wysoko obciążonych samolotów bojowych, opracowując dwu i trójskładnikowe mieszaniny paliwowe oraz specjalnie nastawiając właściwości benzyn lotniczych. Nie zapomniano również o ważnym w warunkach pracy silnika zagadnieniu korozji ścian cylindrów i tłoków.

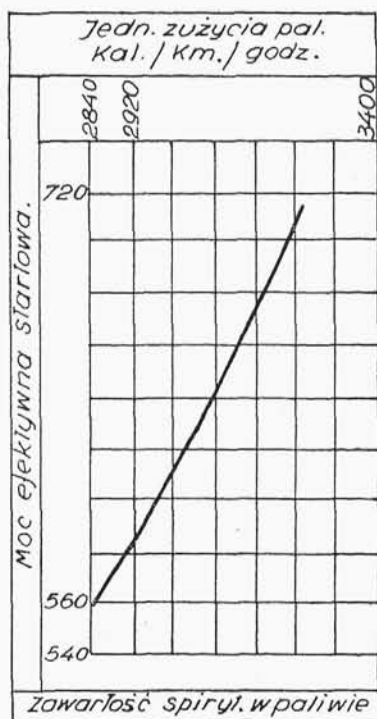
Z uwagi na powyższe postulaty obecnie stosowanym paliwom lotniczym stawiane są następujące wymagania: 1. odpowiednia lotność i pręż-

ność par, oraz ciągłość krzywej wrzenia, 2. stabilność własności chemicznych i fizycznych, 3. brak połączeń wywołujących korozję silnika, 4. duża odporność na detonację przy zwiększonych kompresjach mieszanek czyli wysoka „liczba oktanowa“.

Odpowiednia lotność jest wymagana ze względu na ułatwienie startu i bardziej jednolite spalanie się paliwa w różnych warunkach obciążenia, szybkości i wysokości lotu. Zbyt duża lotność wywołana niską temperaturą wrzenia niektórych składników może powodować „zamarzanie“ paliwa w przewodach paliwowych zwłaszcza w czasie mrozu, lub tworzenie się w nich tzw. „korków gazowych“ w temperaturach wyższych, utrudniających nieprzerwany dopływ mieszanki do cylindrów, w końcu może wywoływać duże straty paliwa zwłaszcza przy dużych różnicach wysokości lotu. Właściwości te oznacza się znormalizowaną destylacją 100 ccm paliwa i obserwacją temperatur wrzenia.

Praktyka wykazała, że najlepsze granice temperatur wrzenia dla 10% destylatu benzynowego leżą między 63–75°C i decydują o wymienionych cechach paliwa. Granice wrzenia 50% destylatu

powinny leżeć w pobliżu 100 C zapewniając wtedy dobrą akcelerację motoru. W końcu 40% powinno przedestylować w granicach 125–150 C, najlepiej jednak blisko dolnej granicy; składniki wrzące w tych granicach zapewniają dobrą eko-



Ryc. 1

nomię kaloryczną paliwa i nadają mu odpowiednią prężność par. Całkowita prężność par oznaczona w bombie Reid'a nie powinna przekraczać 0,5 kG/cm².

Wymagania te łączą się zarazem z momentem rozruchu silnika i tzw. mocą startową, czynnikami wpływającymi na łatwość utworzenia się mieszanki wybuchowej w zimnym motorze, oraz na szybkość oderwania się obciążonego samolotu od ziemi. Zwiększenie mocy startowej uzyskuje się ponadto przez zastosowanie mieszanek dwu- i trójskładnikowych wysokooktanowych złożonych z odpowiednio wyciętej z ropy frakcji benzynowej tzw. benzyny lotniczej, alkoholu jako czynnika zwiększającego moc startową i obniżającego temperaturę krzepnięcia mieszanki, oraz benzolu lotniczego jako czynnika homogenizującego i podwyższającego liczbę oktanową. Zależność efektywnej mocy startowej od zawartości spirytusu w paliwie, oraz jednostkowego zużycia paliwa przedstawia wykres (ryc. 1). Widzimy więc, że spirytus wydatnie zwiększa moc startową, równocześnie jednak podwyższając jednostkowe zużycie paliwa, co stanie się jasne jeśli przypomnimy sobie, że wartości opałowe poszczególnych składników takiej mieszanki przedstawiają się następująco: dla benzyny ok. 7 600 kal/litr, benzolu ok. 8 400 kal/litr, spirytusu ok. 5 060 kal/litr. Wiadomo zaś, że wartość opałowa paliwa stoi w odwrotnej proporcji do ilości potrzebnej na wykonanie określonej długości prze-

lotu. Dlatego też mieszankom stosowanym w lotnictwie musimy w sposób kompromisowy nadać żądane własności, dobierając odpowiednie proporcje poszczególnych składników.

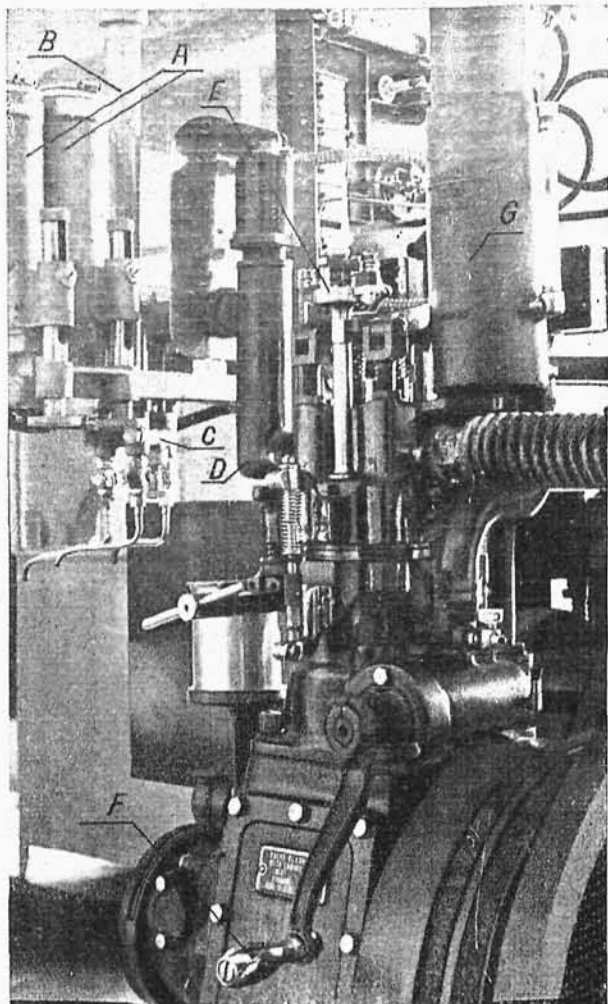
Stabilność własności chemicznych paliwa zapewnia stałość własności fizycznych i wykluczenie możliwości tworzenia się związków wywołujących niepożądane zjawiska w motorze jak stukanie, korozję oraz tworzenie osadów zatykających przewody i „zapiękających” wentyle. Niestalność chemiczną może wywołać obecność węglowodorów nienasyconych, merkaptanów itp. W wyniku samoczynnego utlenienia i polimeryzacji dają one produkty wywołujące wspomniane niepożądane zjawiska — aldehydy, kwasy i ciała żywiczne tzw. „gumy”.

Odpowiednie własności fizyczne: niski punkt krzepnięcia i „zmętnienia” zapewniają paliwu trudność zestalenia się przy niskich temperaturach i niską zawartość wody. W wypadku np. mieszanek z domieszką alkoholu większa zawartość wody mogłaby powodować przy oziębieniu rozwarstwienie się dwu faz, zatem zmianę własności paliwa, niejednorodność zjawisk spalania i nienormalną pracę motoru.

Do połączeń mogących wywołać korozję przewodów paliwowych i ścian cylindrów należą omówione już produkty utlenienia, które mogą zakwaszać paliwo, bądź połączenia siarkowe mogące w wyniku spalania dać pewne ilości SO₂ korodującego ściany cylindra i tłoka. Toteż w normach zawartość siarki całkowitej jest ograniczona do 0,1%. Polskie benzyny niewymagają specjalnego usuwania tych połączeń, zawierają ich bowiem znikome ilości. Natomiast szereg benzyn np. amerykańskich wymaga osobnej rafinacji dla usunięcia tych składników roztworami ołowinu sodowego (tzw. „doctor solution”) podchlorynów itp.

W końcu wysoka odporność na detonację przy wyższych kompresjach jest najważniejszą cechą dobrych paliw lotniczych. Detonacje są powodowane eksplozjami mieszanki paliwa z powietrzem w chwili komprimowania jej, — na ułamek sekundy przed właściwym zapaleniem się jej od świecy, bądź wywołujące już po jej zapaleniu niejednostajne i niezupełne spalanie. Istnieje kilka teorii tłumaczących te zjawiska i starających się znaleźć związek między budową chemiczną, wielkością drobiny, stosunkiem kompresji, temperaturą mieszanki, a nasileniem stuków. Największe prawdopodobieństwo posiada teoria tłumacząca je powstawaniem przejściowych wybuchowych nadtlenków, których trwałość zmniejsza się ze wzrostem ciśnienia i temperatury.

Przekonano się, że największą odporność na stukanie (lub detonację) posiadają węglowodory aromatyczne, nienasycone, poczem spada ona u węglowodorów naftenowych i parafinowych. Wśród parafin wyróżniają się jednak izo-parafiny o budowie rozgałęzionej, u których powstawanie nadtlenków jest niemożliwe z powodu braku ugrupowań —CH—CH= , lub $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$. Zdolność znoszenia kompresji u niektórych izo-



Ryc. 2 a. A — Zbiorniki na paliwo badane i podstawowe. B — dopływ powietrza. C — karburator. D — grzejnik krzeszonki. E — przyrząd do mierzenia stuków z iglicą detonacyjną. F — zmiana kompresji. G — chłodnica

parafin przewyższa niejednokrotnie tę cechę u węglowodorów aromatycznych. Przekonano się, że z węglowodorów izo-parafinowych największą odpornością na kompresję wyróżnia się izo-oktan (2, 2, 4-trójmetylopentan), zaś najmniejszą normalny heptan. Przyjęto więc zdolność znoszenia kompresji, czyli tzw. odporność na stukanie paliw określać „liczbą oktanową“, czyli taką procentową ilością izooktanu zawartą w standardowej mieszaninie z n-heptanem, która posiada to samo natężenie stuków co paliwo badane. Liczba oktanowa izooktanu wynosi więc 100, zaś n-heptanu 0.

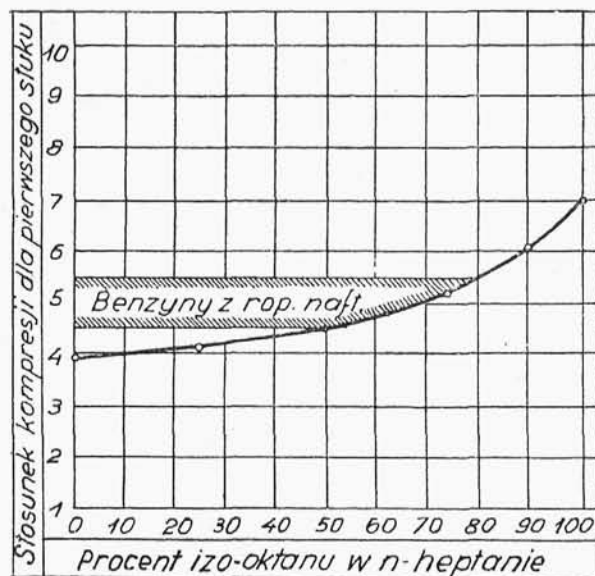
Do pomiaru natężenia stuków służy cały szereg standardowych silników spalinowych, z których najbardziej przyjął się motor C. F. R. — M. M. (Cooperative Fuel Research-Motor Method) uwidoczniiony na ryc. 2 a i b pozwalający na pracę w warunkach znormalizowanych i na zmianę kompresji w zależności od wysokości liczby oktanowej paliwa badanego. Przybliżony związek między liczbą oktanową paliwa, a stosunkiem kompresji, przy którym zaczynają się pojawiać stuki ilustruje wykres ryc. 3. W prak-

tyce do napędu silników stosuje się paliwa, które w danych warunkach kompresji właściwej dla danego typu silnika nie stukają, czyli posiadają odpowiednio wysoką liczbę oktanową. Stukanie jest bowiem objawem nienormalnego i nieekonomicznego spalania się paliwa prowadzącym do nadmiernego zużycia paliwa i do przedwczesnego mechanicznego „zmęczenia“ materiału silnika. Liczbę oktanową benzyny można poprawić bądź przez mieszanie z węglowodorami aromatycznymi, aminami i izoparafinaми szeregu benzynowego, bądź przez dodatek małych ilości niektórych połączeń metaloorganicznych jak czteroetylku ołowiu stosowanego w Ameryce, Anglii i niektórych krajach europejskich, albo pięciokarbonylku żelaza, który znalazł zastosowanie w Niemczech. Ilość czteroetylku ołowiu nie może przekraczać pewnej maksymalnej ilości np. 1 cm³ na litr benzyny, — większe bowiem ilości wywołują już tylko słabą poprawę własności przeciwstukowych, spalając się zaś w silniku do tlenków ołowiu mogą przedstawiać dla ścian cylindra pewne niebezpieczeństwo.

Ważną cechą paliw jest tzw. „czułość“ na czteroetylku ołowiu, czyli wielkość różnicy, o jaką podniesie się liczba oktanowa po dodaniu małych ilości tego połączenia. Również ważną cechą jest tzw. „wartość mieszania“ (blending value), czyli liczba oktanowa mieszania dwóch paliw, jednego o małej liczbie oktanowej, drugiego o dużej, służącego do polepszania wartości przeciwstukowych. Mieszaniny takie przeważnie wykazują dodatnie odchylenia od prawa addycji liczby oktanowej.

Aby ułatwić sobie zorientowanie w dużej liczbie najrozmaitszych gatunków paliw lotniczych obecnie stosowanych lub wchodzących w użycie przejdziemy pokrótce wszystkie ich odmiany grupując najogólniej na:

- I. benzyny frakcyjne z ropy naftowej, pochodzenia węglowego itp.
- II. mieszanki dwu i trój-składnikowe,
- III. paliwa syntetyczne i mieszanki.



Ryc. 3

I. Najwcześniej do napędu silników lotniczych poczęto stosować odpowiednio wydestylowane z ropy frakcje tzw. benzyny lotniczej. Jednakowoż najlepsze benzyny lotnicze posiadają liczbę oktanową około 74. Polskie zaś ze względu na swój charakter parafinowy (3—21% aromatów, 16—43% naftenów, 42—76% parafin przeważnie nierozgałęzionych) wykazują dość niską odporność na kompresję wyrażającą się w liczbie oktan. 58—61, toteż w stanie surowym mogły tylko w początkach rozwoju lotnictwa spełnić stawiane im wymagania. Przy wprowadzaniu coraz to wyższych stopni kompresji od 1:5 do 1:7 a nawet 1:8 wymagających do niedawna paliw o l. oktan 87 a obecnie do 100 i wyżej, benzyny te nie są odporne na stukanie i bez dodatków zastosowania znaleźć nie mogą.

Wykres (ryc. 4) przedstawia wzrost stopnia sprężania w latach 1929—1936 w samych tylko silnikach samochodowych, nie wymagających tak wysokiej kompresji, jak silniki lotnicze. Jako dodatki poprawiające odporność tych benzyn na stukanie stosuje się u nas głównie czteroetylek ołowiu, jednakże zawsze w mieszankach benzyny lotniczej z benzolem i spirytusem, same benzyny bowiem odznaczają się małą czułością na małe ilości tego połączenia.

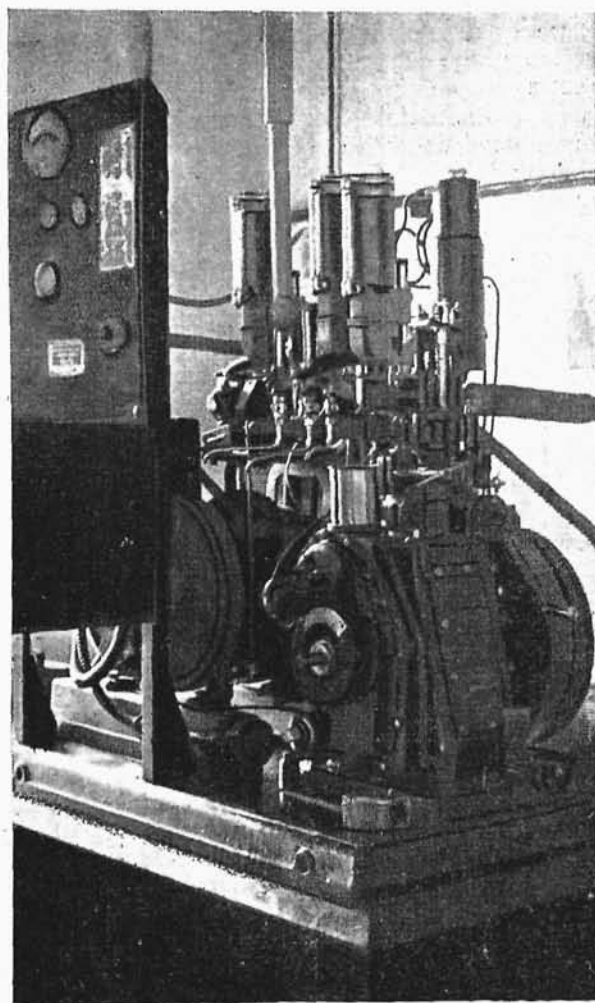
Próbowano własności przeciwstukowe benzyn lotniczych podwyższać przez tzw. reformowanie (reforming process). Polega ono na nadkrakowaniu tych benzyn, bądź katalitycznym utlenieniu. W procesie krakingu wyższe węglowodory parafinowe nierozgałęzione posiadające największą skłonność do tworzenia nietrwałych i wybuchowych nadtlenników wywołujących stukanie w silniku ulegają częściowemu rozbiciu, dając w rezultacie kilka drobnych niższych węglowodórów nienasyconych, o których wiadomo, iż na równi z węglowodorami aromatycznymi odznaczają się wysoką liczbą oktanową, lecz niestety dość małą czułością na czteroetylek ołowiu i małą wartością mieszanki. Ponieważ jednak otrzymana benzyna wykazuje małą trwałość chemiczną wyrażającą się w łatwości autooksydacji węglowodórów nienasyconych i polimeryzacji ich na tzw. gumi mogące spowodować „przypieczenie” pierścieni tłoka, albo wentyli do ścian cylindra i zatrzymanie ruchu silnika, przeto jako środków przeciwdziałających autooksydacji oprócz rafinacji ziemiami aktywnymi używają dodatku tzw. inhibitorów, związków o charakterze fenolowym, lub aminowym.

Pomijając już wątpliwą rentowność tego procesu, należy zaznaczyć, że w rezultacie, dając paliwo o niepożądanych własnościach, niewiele podwyższa on liczbę oktanową. Dlatego też reformowanie jest obecnie mało stosowane i ustępuje miejsca paliwom syntetycznym. Można również stosować selektywną katalityczną oksydację, wywołującą utlenienie dłuższych łańcuchów parafinowych na aldehydy i kwasy, które następnie usuwa się przez wymycie alkaliami i traktowanie ziemiami odbarwiającymi. Sposób ten jednak również nie może w rezultacie dać poprawy własności przeciwstukowych powyżej

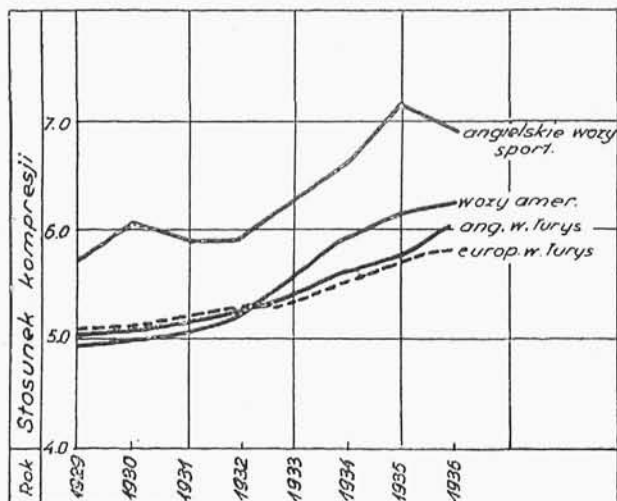
pewnej granicy właściwej dla charakteru kompleksu węglowodorów danego surowca.

Do grupy tej można również zaliczyć paliwa pochodzące ze suchej destylacji węgla kamiennego, brunatnego, torfu itd. Posiadają one charakter w przeważnej mierze aromatyczny i jako takie odznaczają się dobrą liczbą oktanową posiadają jednak inne złe własności, toteż znajdują zastosowanie przeważnie jako domieszki do innych paliw lotniczych.

II. Celem poprawienia własności benzyn lotniczych miesza się je w odpowiednim stosunku z gazoliną, alkoholem bezwodnym etylowym lub metylowym, i benzolem lotniczym tj. rafinowaną frakcją benzolową z produktów suchej destyl. węgla, — zawierającą benzol, toluol i ksylole. Pierwszy z tych składników alkohol etylowy zwiększa moc startową silnika i obniża w dużym stopniu temperaturę krzepnięcia mieszanek benzynowo-benzolowych. Obecnie proponowane są lotnicze karburatory dwugaźnikowe, — albo z dwoma rodzajami mieszanek, z których jedna o dużej zawartości spirytusu miałaby służyć tylko na moment startu, druga zaś normalna na czas lotu, — albowiem z mieszką normalną zasilaną w pomocniczym gaźniku dodatkową ilością spirytusu od startu, aż do osiągnięcia pew-



Ryc. 2b



Ryc. 4

nego poziomu przez płatowiec. W Polsce obecnie są stosowane mieszanki lotnicze o przybliżonym składzie 83–85% obj. benzyny, 15–17% alkoholu bezwodnego, które posiadają liczbę oktan. ok. 64, oraz mieszanki 71–72% obj. benzyny, 12–13% benzolu lotniczego i 17–15% alkoholu bezwodnego, które posiadają liczbę oktanową ok. 76. Przez dodanie pewnej ilości czteroetyliku ołowiu do mieszanki trójskładnikowej uzyskuje się paliwo o l. o. 87 odpowiadające wymaganiom współczesnego lotnictwa. Dodatek benzolu lotniczego jest ograniczony pewnymi względami. Benzol, jak i jego homologi pomimo wysokiej liczby oktanowej nie są jednak całkiem idealnymi dodatkami do mieszanek lotniczych, z dwóch powodów. Po pierwsze w mieszankach z benzynami lotn. dają ujemne odchylenia od prawa addycji, po drugie w specjalnych warunkach pracy np. w silnikach chłodzonych powietrzem wykazują spadek odporności w stosunku do oznaczonej na motorze C.F.R. co jest spowodowane przeciętnie wyższą temperaturą w cylindrach tych silników. Poza tym benzol i homologi wydatnie podwyższają temperaturę krzepnięcia.

Wykres (ryc. 5) przedstawia wpływ dodatku benzolu na temperaturę krzepnięcia benzyny. Ponieważ bardzo ostre przepisy stawiane tej własności ograniczają temp. krzepnięcia poniżej -45°C , przeto stanie się jasne, że maksymalny dodatek benzolu do paliwa nie może przekraczać granicy ok. 20%.

III. W pewnych krajach rozwój silników lotniczych i stałe podwyższanie stopnia sprężania mieszanki, w drugich zaś brak podstawowego surowca – ropy naftowej – przyczynił się do rozwoju specjalnej gałęzi wiedzy naftowej, której początek datuje się dopiero od lat kilkunastu, gałęzi opierającej się na najnowszych metodach pyroogenezy, polimeryzacji i uwodornienia.

Dzięki tym procesom możemy dziś zależnie od posiadanego surowca, warunków ekonomicznych i wymagań lotnictwa produkować cały szereg najrozmaitszych paliw syntetycznych. Pio-

nierami w tej gałęzi technologii naftowej byli Ipatiew, Egloff, Dunstan, Nash i wielu innych.

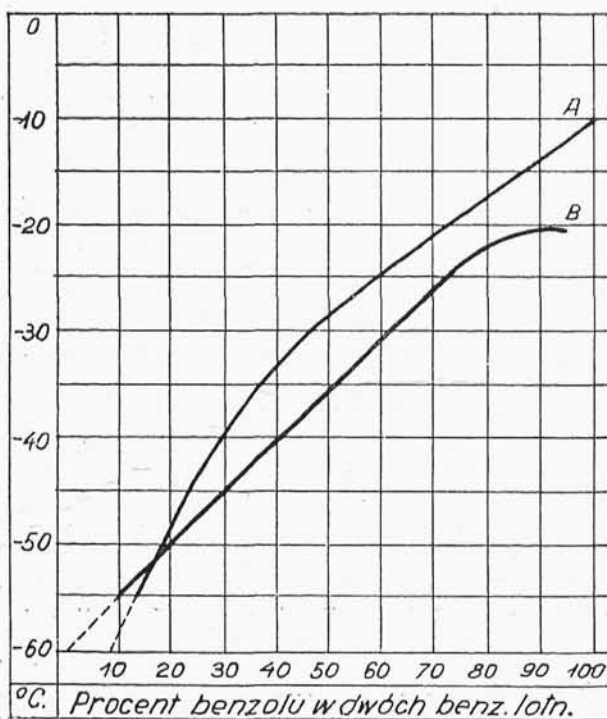
Wprowadzając znowu najogólniejszy podział możemy wśród nich wyróżnić następujące: a) paliwa polimeryzacyjne, b) syntetyczne alkohole i etery, c) paliwa produkowane metodą Fischera i Tropscha z gazu wodnego (tzw. kogazyna), d) paliwa pochodzące z uwodornienia węgla i produktów suchej destylacji.

Ponieważ paliwa podpadające pod punkty c i d zostały wyczerpująco omówione poprzednio (prof. St. Pilat: Życie Techniczne z 3/XIV, 1938) ograniczę się tylko do omówienia paliw polimeryzacyjnych oraz alkoholi i eterów.

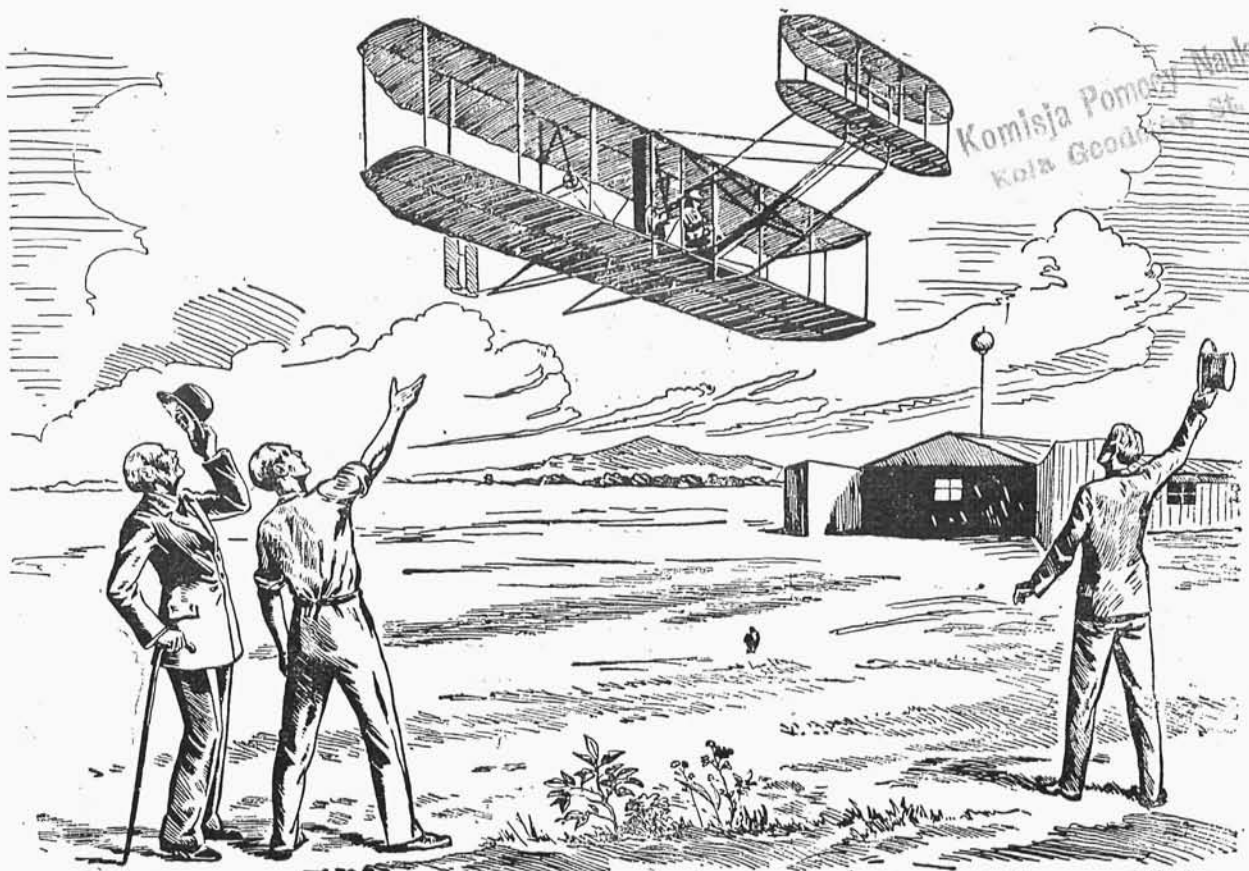
Dla przypomnienia warto jedynie zaznaczyć, iż uwodornienie węgla metodą Bergiusa (I. G. Farben.) prowadzi do produktu o l. o. 82, c. g. o. 75 i granicami wrzenia do $100^{\circ}-20^{\circ}$, $100-200^{\circ}-78^{\circ}$, zaś uwodornienie produktów suchej destylacji węgla, a więc terów niskotemperaturowych i kreozytu do paliw o l. o. 75–80, — c. g. 0,80–0,83. Natomiast kogazyna Fischera otrzymana z gazu wodnego daje produkty lżejsze o l. o. do 65 i produkty cięższe oleiste, których kraking może dać destylaty zdolne do nieznacznego poprawienia własności przeciwstukowych mieszaniny produktów.

Do paliw syntetycznych polimeryzacyjnych należy zaliczyć benzyny polimeryzacyjne, syntetyczny izooktan i izodekany.

Metody polimeryzacyjne opierają się na aktywności podwójnych wiązań olefinowych i potrójnych acetylenowych. Metody stosujące acetylen jako surowiec do paliw polimeryzacyjnych są na razie w stadium badań laboratoryjnych i na razie zastosowania praktycznego nie znalazły. Można jednak przewidywać, że ze względu na



Ryc. 5



Pierwszy lot trwał 12 sekund...

Zaledwie 12 sekund trwał pierwszy lot braci WRIGHT, w Kitty Hawk, w pamiętnym dniu 19 grudnia 1903 r. Ale te 12 sekund zapoczątkowało epokę współczesnego lotnictwa.

Jakkolwiek ten pierwszy prymitywny samolot daleki był od doskonałości, jedno w nim było bez zarzutu—smarowanie, gdyż bracia WRIGHT już wówczas mieli możliwość skorzystania z wieloletniego doświadczenia f-y Vacuum Oil Company, a zatem pierwszy w świecie samolot motorowy był smarowany olejem MOBILOIL.

F-a VACUUM OIL COMPANY powstała u kolebki wieku techniki; jej imię jest nierozdzielnie związane również z rozwojem lotnictwa. Od tego pierwszego pionierskiego lotu Mobiloil okazał się niezawodny podczas lo-

tów na przestrzeni miliardów kilometrów. Do samolotów, w których smarowanie silnika ma znaczenie, decydujące o życiu, używany jest MOBILOIL.

Doskonałość tego oleju wykazała się również w przemyśle samochodowym. Przeszło 70-letnie doświadczenie daje f. Vacuum Oil Company możliwość wytwarzania oleju, który pod nazwą MOBILOIL stał się w całym świecie uosobieniem pojęcia wysokiej jakości i niezawodnych zalet. Miliony automobilistów używają tego oleju, wiedząc, że nie tylko zapewnia on spokojną i bezpieczną jazdę, ale również umożliwia osiągnięcie wyższej wydajności i najlepszej konserwacji. MOBILOIL przyczynił się do szybkiego postępu techniki samochodowej i dopomaga do jej dalszego rozwoju.



Mobiloil

VACUUM OIL COMPANY S.A.

trudności opanowania procesu polimeryzacji acetyleny na węglowodory łańcuchowe, raczej należy oczekiwać pomyślnego rozwiązania wysokotemperaturowej polimeryzacji aromatycznej. Natomiast dziedzina polimeryzacji olefinów na rozmaite produkty jest obecnie na wysokim poziomie rozwoju i wiele metod opracowanych przeważnie w laboratoriach amerykańskich służy obecnie jako podstawa produkcji pokaźnej ilości paliw syntetycznych.

Surowcem do polimeryzacji lub pyrogenyzy mogą być olefiny zawarte w gazach odpadkowych po krakingu produktów naftowych, albo też otrzymane celowo przez pyrolizę wyższych węglowodorów gazowych, bądź wreszcie przez katalityczną dehydrogenację niższych węglowodorów szeregu parafinowego etanu-propanu, butanów i pentanów zawartych w tzw. mokrych gazach ziemnych.

Do dziś dnia nie znalazły jeszcze rozwiązania metody syntezy paliw z metanu. Procesy obecnie stosowane do produkcji paliw polimeryzacyjnych z węglowodorów parafinowych gazowych należy podzielić na cztery grupy: 1. pyroliza do aromatów — tzw. „The Alco Pyrolysis Process“, 2. pyroliza do olefin — po czym w drugim stopniu ich polimeryzacja — tzw. „Alco Multiple Coil Process“, 3. jednoczesna pyroliza i polimeryzacja — tzw. „Kellogg Unitary Process“, 4. dehydrogenacja parafin na olefiny, — po czym jako drugi stopień polimeryzacja na odpowiednie produkty. Z tych procesów tylko czwarty nie jest jeszcze dostatecznie opracowany zwłaszcza w części dotyczącej dehydrogenacji.

Do gazów krakowych natomiast — zawierających duże ilości olefinów nadają się trzy procesy: 1. pyroliza do aromatów systemu „The Alco Pyrolysis“, 2. termiczna polimeryzacja systemami Alco i Kellogg, 3. katalityczna polimeryzacja „Universal Oil Products“.

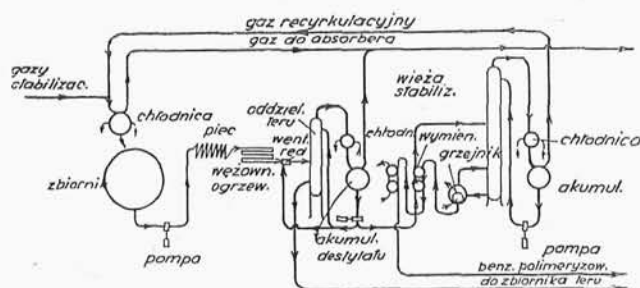
Należałoby jeszcze zaznaczyć, że istnieją dwie metody polimeryzacji olefin, metoda polimeryzacji termicznej i met. polimeryzacji katalitycznej. Te ostatnie z kolei dzielą się na metody stosujące kwas fosforowy lub fosforany jako katalizatory, oraz metody opierające się na katalizie kwasem siarkowym.

Szczupłe ramy artykułu nie pozwalają na dokładne zapoznanie się ze wszystkimi procesami omawianymi w bieżącej literaturze, rozmaitość ich bowiem i cały szereg szczegółów mogłyby być podstawą do opracowania pokaźnego podręcznika. Ograniczę się więc tylko do omówienia niektórych metod, które znalazły praktyczne rozwiązanie.

1. Procesy pyrolityczne „Alco Products Incorporation“ zostały opracowane w laboratoriach Pure Oil Company w Chicago, zaś licencje wykupione przez firmę której nazwę posiadają. Dwoma z tych procesów zajmiemy się bliżej.

Pierwszy z nich to „Alco Pyrolysis Process“, który możnaby nazwać wysokotemperaturowym i niskociśnieniowym. Stosuje się temp. rzędu 620–700°C i ciśnienia 4–19 atm. Szczegółem charakterystycznym jest węzownica reakcyjna

nieogrzana umieszczona na zewnątrz pieca. Jako surowiec mogą być stosowane gazy nasycone (propan, butany, pentany), lub nienasycone, — przy czym w obu wypadkach otrzymuje się pro-



Alco pyrolysis

Ryc. 6

dukty podobne o charakterze aromatycznym (ok. 30% benzolu i 24% toluolu), o wysokiej lotności i wysokiej liczbie oktanowej 85–105. Schemat urządzenia na ryc. 6.

Drugą odmianą tego procesu jest tzw. „Alco Polymerization Process“, albo „Alco Thermal Polymerization“, w którym stosuje się temp. niższe 480–540°C ciśn. wyższe 45–60 atm. przy czym surowiec po pyrolizie rozdziela się na produkty płynne złożone z aktywnych olefin (propylen i butyleny) i gaz nieaktywny złożony w przeważnej mierze z metanu i etanu usuwany z obiegu jako balast utrudniający przeprowadzenie reakcji. Produkt polimeryzacji posiada charakter raczej parafinowo-naftenowy, liczbę oktan ok. 76.

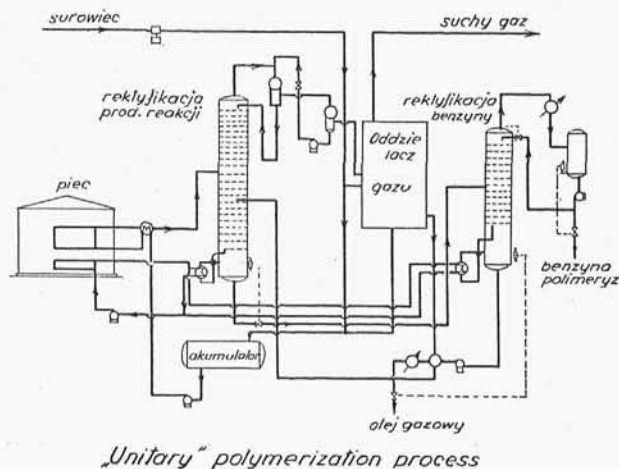
2. Do drugiej grupy należy zaliczyć 2 procesy kombinowane pyrolityczno-polimeryzacyjne nadające się do produkcji polimerów z gazów przeważnie nasyconych. Od poprzednich różnią się warunkami pyrolizy, polimeryzacji i instalacją. Pierwszy z nich to tzw. „Unitary Process“ opracowany przez „Polymerization Process Co.“, należące do firmy M. W. Kellogg, stosuje temp. 427–593°C, ciśn. 60–220 atm., przy czym pyroliza i polimeryzacja odbywa się w jednym stadium. Wydajność polimeru wynosi do 70,6% na użyty surowiec. Własności jego zależą od surowca, np. w wypadku użycia gazów o zawartości 65–70% obj. nienasyconych otrzymuje się produkt o wysokim c. gat. niskiej zawartości parafin, a dużej aromatów i monoolefinów. Posiada on dużą lotność i dość wysoką liczbę oktanową 79 (ryc. 7).

Drugi proces tzw. „Multiple Coil Process“ opracowany przez Pure Oil Co. należący do firmy Alco Products Inc. w odróżnieniu od pierwszego rozgranicza stadia pyrolizy i polimeryzacji, które odbywają się w oddzielnych węzownicach umieszczonych w oddzielnych piecach w najlepszych dla każdego z nich warunkach. Jako surowiec mogą służyć zarówno gazy nasycone jak i nienasycone. Charakterystycznym szczegółem jest wielokrotna recyrkulacja produktów uchodzących z rozdzielaczy, wskutek czego dochodzi się do wysokich wydajności po-

limeru. Szczegóły dotyczące własności produktu nie są dostępne, można jednak przypuszczać, iż są one zbliżone do produktów otrzymanych w proc. Alco Polymerization lub Alco Pyrolysis (ryc. 8).

3. W końcu należy wymienić ciekawy z punktu widzenia chemicznego proces polimeryzacji katalitycznej „Universal Oil Products Co.” stosujący specjalnie preparowane katalizatory z kwasu fosforowego, tlenków lub chlorków metali i krzemionki. Katalizatory te wypełniają szereg wień katalitycznych.

Działanie ich polega nie tylko na przyśpieszeniu reakcji i obniżeniu najkorzystniejszej temp. i ciśn. do rzędu 150–300 C i 9–13 atm. ale również na nadawaniu jej kierunku. Skład otrzymanego produktu polimeryzacji zależy od użytego surowca. Butyleny dają skomplikowaną mieszaninę monoolefinów w temp. wyższych (130 C), zaś dwu i trój-olefinów w temp. niższych (30 C). Wszystkie polimery uzyskane drogą polimeryzacji katalitycznej odznaczają się wysoką liczbą oktanową 78–82 i wartością mieszania (ryc. 9).



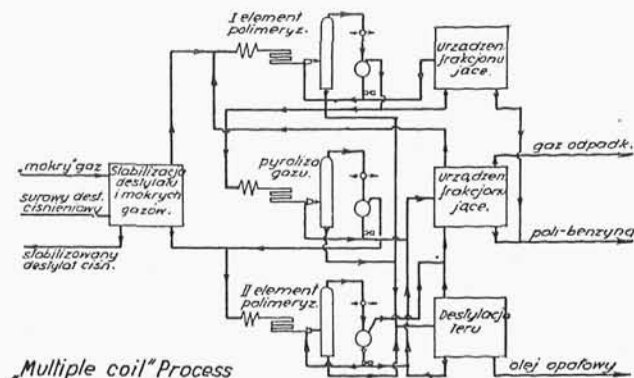
Ryc. 7

Odmianą tego procesu jest tzw. selektywna polimeryzacja prowadzona w warunkach, w których tylko najbardziej reaktywny izobutylen ulega procesowi polimeryzacji, stosowana do gazów zawierających przewagę izobutylenów, przy czym jako produkt wyłącznej polimeryzacji tych składników otrzymuje się dwuizobutylen czyli izookten i trójizobutylen, które przez uwodornienie dają izooktany i izododekany o l. o. 95–100, a więc o wartości zbliżonej do idealnego izooktanu.

Jakkolwiek izooktan jest produktem polimeryzacji i uwodornienia izobutylenów, to jednak do syntezy tej nadają się również i normalne butyleny po uprzedniej izomeryzacji np. chlorkiem glinu. Obecnie dwuizobutyleny i izooktan synt. są produkowane na dużą skalę w Ameryce i służą do otrzymania mieszanek o l. o. 100 odpornych na kompresję 1:8.

W końcu czynione są próby syntezy izodekanów z pentanów lub alkoholi izoamylowych pochodzących z fuzli.

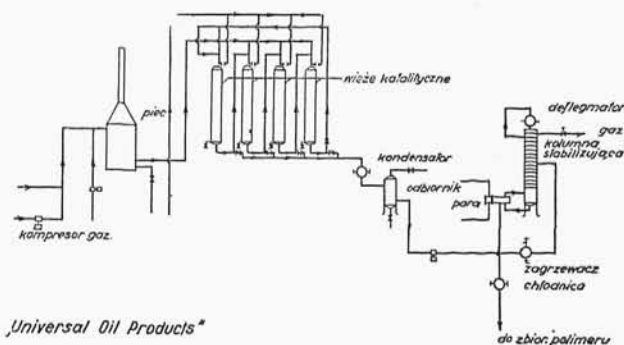
Wszystkie produkty polimeryzacji, których nie poddaje się hydrowaniu muszą być jeszcze w specjalny sposób rafinowane, stabilizowane przez dodatek inhibitorów, a indeksy destylacyjne nstawiane do żądanych granic.



Ryc. 8

Należy w końcu zapoznać się z czwartym gatunkiem paliw syntetycznych zaliczonych poprzednio do pktu b. Należy do nich syntetyczny alkohol metylowy służący jako domieszka do benzyn wraz z alkoholem etylowym w Niemczech. Otrzymuje się go syntezą Fischera z gazu wodnego.

Poza tym należy do nich eter izopropylowy otrzymywany z propanu zawartego w gazach ziemnych. Synteza prowadzi przez odwodornienie na propylen i absorpcję w 80–85 %-ym kwasie siarkowym w temp. 15–20 C z zamianą na siarczany izopropylowy, z którego przez odpowiednie rozcieńczenie kwasu, ciągłą destylację parą wodną i rektyfikację otrzymuje się eter izopropylowy. Własności przeciwstukowe tego związku są podobne do izooktanu, nawet lepsze o ile chodzi o czułość na czteroetylk ołowiu i o wartość mieszania, posiada jednak tę słabą stronę, że magazynowany w postaci czystej daje w zetknięciu z powietrzem łatwo eksplodujące nadtlenki. Przeciwdziała temu dodatek benzylo-amino-fenolu

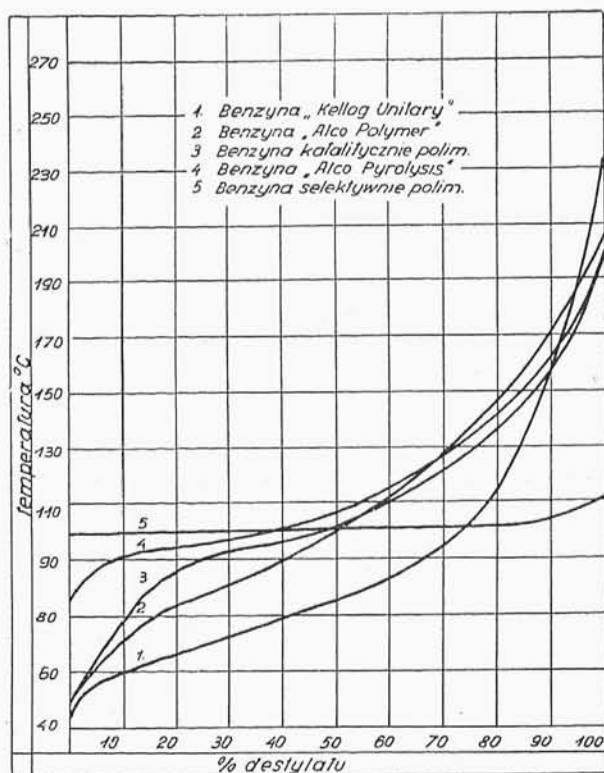


Ryc. 9

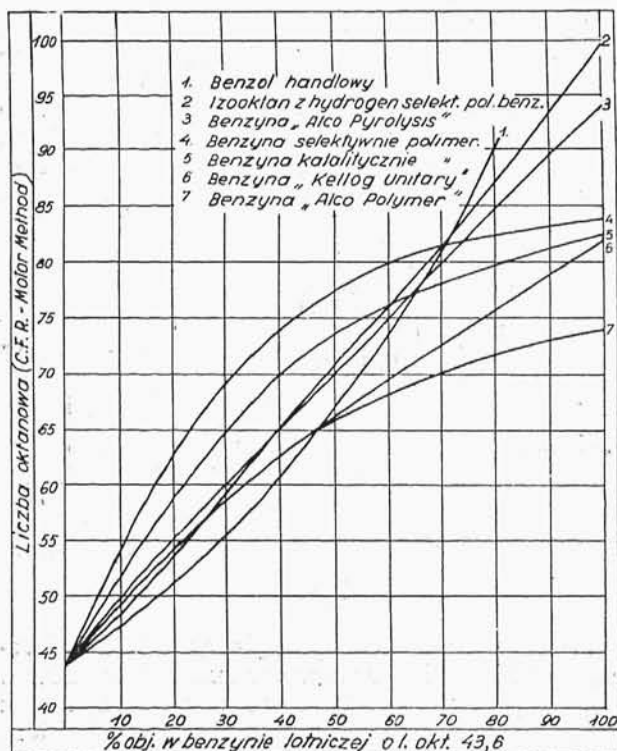
jako inhibitora. Eter izopropylowy wchodzi obecnie coraz bardziej w użycie w Ameryce na równi z syntetycznym izooktanem w postaci mieszanek z benzyną lotniczą, benzolem i czteroetylk ołowiu o l. o. 100–110. Do porównania wartości produktów otrzymanych wymienionymi metodami



służą wykresy (ryc. 9 i 10). Znalazły one zastosowanie przede wszystkim w Ameryce, Anglii i Niemczech, gdzie zapotrzebowanie na paliwa spowodowane olbrzymim postępem w motoryza-



Ryc. 10



Ryc. 11

cji lądowej i powietrznej wzrosło niewspółmier- nie do możliwości produkcji paliw naturalnych z ropy naftowej.

W Polsce wobec znacznych ilości bogactw naturalnych: węgla i gazu ziemnego potencjalnie istnieje kilka możliwości produkcji paliw lotniczych na wypadek wyczerpania się złóż ropy naftowej lub wojny. Istnieją więc podstawy surowcowe do uwodornienia węgla kamiennego i jego pochodnych, do syntezy Fischera z koksu lub gazu ziemnego (metanu) przez gaz wodny, w końcu do syntezy produktów specjalnych, jak benzyn polimeryzacyjnych i eteru izopropylowego z propanu i butanu, składników mokrych gazów ziemnych.

Dokładna ocena tych możliwości i własności produktów możliwych do otrzymania, oraz wybór odpowiedniej drogi są dość trudne z uwagi na różnorodność zagadnień. Biorąc pod uwagę możliwość syntezy Fischera zarówno z koksu, jak i gazu ziemnego oraz względy ekonomiczne należałoby jej przyznać pierwszeństwo przed met. Bergiusa. Z drugiej strony kogazyna posiada własności gorsze od produktów uwodornienia węgla. Przypuszczalnie można byłoby uzyskać odpowiednie własności przez mieszanie kogazyny z benzolem lotniczym i spirytusem. Jednak drogą tą można stworzyć podstawy do produkcji jedynie paliw nie przekraczających granicy liczby okt. 90. Paliwa specjalne o liczbie okt. 100 lub wyższej można by rozwiązać na drodze eteru izopropylowego i ewentualnie benzyn polimeryzacyjnych z propanu i butanów.

Możliwości produkcji syntetycznego izooktanu nawet w wypadku izomeryzowania normalnych butanów na izobutan są ograniczone stosunkowo małą ilością tych składników w gazach ziemnych i brak rafineryjnych gazów krakowskich.

Według wszelkiego prawdopodobieństwa rozwiązanie tego zagadnienia pójdzie po linii wypadkowej, — a więc równoległej produkcji niżej oktanowych paliw (l. o. do 90) mogących służyć do napędu starszych typów silników lotniczych i równocześnie silników samochodowych, oraz produkcji paliw wysokooktanowych z domieszką eteru izopropylowego lub benzyn polimeryzacyjnych i ewentualnie czteroetylu ołowiu — do napędu silników lotniczych najnowszej konstrukcji.

O szybkości rozwiązania tych problemów w Polsce będą decydować czynniki techniczne i koniunkturalne, skuteczność wierceń naftowych, stosunek kosztów wiercenia do kosztów produkcji paliw syntetycznych, a przede wszystkim szybkość rozwoju lotnictwa i motoryzacji.

LITERATURA:

1. The Science of Petroleum, — Oxford University Press, — 1938.
2. Petroleum Technology, — Inst. of Petr. Techn. 1937.
3. Ellis, The Chemistry of Petroleum Derivatives, 1934.
4. Techniczne Nowości Lotnicze, 1937. (2).

Korozja i ochrona metali w lotnictwie

I. CZYNNIKI KOROZJI

W śródlądowej żegludze powietrznej należy się liczyć z chemicznym oddziaływaniem na metale następujących czynników: składników atmosfery, benzyny lub innych paliw oraz produktów ich spalania; w lotnictwie morskim pojawia się jeszcze wpływ morskiej wody, bądź to w zwartej masie (pływaki wodnopłatowców), bądź też jako zawiesina kropelek w powietrzu.

1. **Atmosferyczna korozja metali.** Suche powietrze, wolne od dwutlenku siarki, siarkowodoru, amoniaku, cząsteczek soli, kurzu oraz innych zanieczyszczeń, prawie zupełnie nie atakuje tworzyw metalicznych, względnie działa na nie tylko powierzchownie, powodując powstawanie cienkiej warstwy tlenku, która chroni metal przed dalszym działaniem atmosfery.

Najważniejszym czynnikiem korozji atmosferycznej jest wilgoć. Krytyczna wilgotność względna, przy której np. zaczyna zachodzić rdzewienie żelaza w powietrzu, wynosi 70%. Z innych gazów lub par, szczególnie szkodliwie działają połączenia siarki, obecne w atmosferze wielkich miast, ośrodków przemysłowych itp.

Do jakiego stopnia różna może być szybkość korozji w zależności od składu powietrza i warunków klimatycznych, wskazują wyniki, uzyskane przez angielski komitet do walki z korozją żelaza i stali, przedstawione w tabelicy 1. Jak widać, rdzewienie stali postępuje najwolniej w suchym klimacie tropikalnym (Chartum) i polarnym (Abisko), najszybciej zaś w okolicach silnie uprzemysłowionych (Sheffield, Woolwich, Motherwell).

W miarę wznoszenia się ponad powierzchnię ziemi, w powietrzu zawartość składników atakujących metale maleje, dzięki czemu korozyjne wpływy atmosfery stają się coraz słabsze. Stwierdzono np., że na wysokich szczytach górskich zjawisko rdzewienia zachodzi znacznie wolniej niż w okolicach nizinnych.

Stopień zaatakowania metalowych części samolotów przez czynniki atmosferyczne zależy więc w dużym stopniu od warunków panujących w czasie lotów i w czasie przechowywania płatowców w hangarach. Nie można jednak pomniejszać znaczenia składu oraz budowy wewnętrznej samego tworzywa, wywierających również doniosły wpływ na chemiczną odporność konstrukcji lotniczych. Trzecim ważnym czynnikiem jest jakość i stan powłok ochronnych, stosowanych bądź to celem podwyższenia trwałości obiektów, bądź też z innych względów, jak np. w celu zmniejszenia widoczności płatowca. Zagadnienia te będą omówione w osobnych częściach niniejszego artykułu.

Tablica 1

Miejscowość, kraj	Charakter klimatu lub okolicy	Śred. temp. roczn. C°	Śred. opady roczn. mm	Ubytek cięż. mg	
				stal	cynk
Chartum, Egipt	suchy, tropik.	29	152	95	40
Abisko, Szwecja	suchy, polarn.	-1	279	386	48
Aro, Nigeria	ład. tropik.	25	1 143	1 009	100
Bazra, Irak	suchy, łądowy	24	178	1 032	71
Singapur, płw. Malajski	morski tropik.	27	2 413	1 370	83
Apapa, Nigeria	morski tropik.	27	1 829	1 831	85
Llanwrtyd W. W. Brytania	ład.-morski	9	1 397	4 708	221
Calshot, W. Brytania	morski	10	660	5 280	249
Congella, pld. Afryka	morski	22	1 092	5 878	325
Dove Holes, W. Brytania	tunel kolej.	—	—	7 143	6 446
Motherwell, W. Brytania	okolica przem.	9	813	7 421	346
Woolwich, W. Brytania	"	10	584	8 281	279
Sheffield, W. Brytania	"	9	762	9 858	1 083

Atmosferyczna korozja miękkiej stali (0,02% węgla) i cynku elektrolitycznego w różnych punktach kuli ziemskiej, wyrażona rocznym ubytkiem ciężaru próbek o wymiarach $4 \times 2 \times \frac{1}{8}$ cala. Wyniki średnie z 2 próbek i pięcioletnich obserwacji (według 4-ego sprawozdania angielskiego komitetu do walki z korozją żelaza i stali, 1936)

2. **Korozja pod wpływem paliwa i spalin.** Z ciekłymi paliwami stykają się bezpośrednio: zbiornik, przewody i gaźnik. Korodowanie tych elementów jest niedopuszczalne, gdyż produkty korozji, przedostawszy się do dyszy gaźnika, mogłyby spowodować jej zatkanie, a tym samym unieruchomienie silnika. Obawa przedziurawienia ścian zbiornika lub przewodów pod wpływem chemicznego działania paliwa jest oczywiście nieznaczna, natomiast obserwuje się czasem poważne uszkodzenia pływaków.

Wysokowartościowe gatunki benzyn na ogół nie wywołują zjawisk korozji: zarówno stal, jak mosiądze i stopy lekkie zachowują się odpornie, o ile tylko paliwo nie zawiera agresywnych substancji, do których w pierwszym rzędzie należą połączenia siarki, woda oraz kwasy organiczne. Związki siarkowe obecne są zwłaszcza w niedostatecznie oczyszczonym benzolu i niektórych gatunkach benzyn, zaś woda i kwasy organiczne mogą występować w mieszkankach zawierających spirytus (alkohol etylowy). Obecność wody w ilości do 0,5% jest dla większości tworzyw nieszkodliwa. Ze względu jednak na hygroskopijność spirytusu, zachodzi zawsze obawa powiększenia się wilgotności mieszanki. Korozja w wil-



gotnych mieszankach ma charakter elektrochemiczny, to też styki różnych metali lub stopów są zazwyczaj silniej nagryzane, niż pojedyncze tworzywa.

W lotnictwie, gdzie dotychczas stosowane są prawie wyłącznie najlepsze gatunki lotnych paliw, wyżej wspomniany rodzaj korozji nie odgrywa dużej roli. Niezmiernie ważnym zagadnieniem jest natomiast chemiczno-mechaniczne zużywanie się tych części silników wybuchowych, które pracują w zetknięciu z gorącymi gazami spalinowymi, a mianowicie cylindrów, tłoków, pierścieni tłokowych, świec, zaworów, gniazd zaworowych, rur wydechowych itp.

Nawet pobieżne omówienie trudności nasuwających się przy doborze materiałów do wyrobu wspomnianych elementów, które obok maksymalnej odporności mechaniczno-termicznej i chemicznej powinny się wyróżniać niskim ciężarem właściwym, przekroczyłoby ramy niniejszego artykułu. Wspomnę jedynie, że zwłaszcza ze względu na konieczność stosowania antydetonatorów (np. mieszaniny czteroeptylu ołowiu z dwubromkiem etylenu w ilości do 0,1% na wagę benzyny), silniki lotnicze są w znacznie poważniejszym stopniu narażone na korozję niż silniki samochodowe, pracujące zazwyczaj z mniejszą ilością obrotów i mniejszym stopniem sprężania. Szczególnie doniosłym i w zadowalający sposób jeszcze nie rozwiązany zagadnieniem jest problem zaworów wydechowych, które działają w niezmiernie ciężkich warunkach, gdyż od strony komory zaworowej ogrzewają się do temperatury rzędu 600°, zarazem zaś podlegają szybkozmennym naprężeniom rozciągająco-ściskającym oraz chemicznym wpływom spalin. Używane obecnie do tego celu austenityczne stale stopowe w przybliżeniu tylko odpowiadają wysokim wymaganiom lotnictwa motorowego. Aby zapewnić zaworom dostateczną trwałość, musi się stosować chłodzenie trzona zaworowego.

3. Korozja w wodzie morskiej. Podobnie, jak w przypadku korozji atmosferycznej, działanie wody morskiej na metale zależy od zawartości agresywnych składników.

Chemiczny skład soli morskiej*) jest we wszystkich punktach kuli ziemskiej w przybliżeniu jednakowy (tablica 2), lecz zasolenie, tzn. ilość suchej substancji solnej w jednostce objętości lub ciężaru wody, waha się w dość szerokich granicach. Podczas gdy np. w Oceanie Atlantyckim wynosi 33,0 do 33,6 g soli na kG wody, w Indyjskim 35,5, w Morzu Śródziemnym 39,0, w Czerwonym 39,8 — to w Bałtyku sięga powyżej 13 pro mille (w środkowym Bałtyku na powierzchni — 7, w pobliżu dna — 11 do 13, na zachód od Bornholmu — 9, w Sundzie — 12, w Zatoce Ryskiej — 6, w Fińskiej i Botnickiej — 5, w Gdańskiej — średnio 7,1). Zawartość rozpuszczonego tlenu i koncentracja jonów wodorowych, jak również temperatura, zmieniają się w zależności

od pory roku i panujących prądów. W Bałtyku stopień nasycenia wody tlenem na powierzchni wynosi przeciętnie 95%, koncentracja jonów wodorowych zaś — ok. 8, co odpowiada słabej alkalizacji. Temperatura na głębokości 90 do 100 metrów jest prawie stała (około 6°), natomiast w pobliżu powierzchni waha się mniej więcej od 2 do 20°. Zmienna poza tym bywa zawartość azotanów, azotynów i fosforanów, które zużywa plankton roślinny do swego rozwoju.

Tablica 2
Chemiczny skład soli morskiej (wg Krümmela)

Nazwa związku	%
Chlorek sodowy	77,758
Chlorek magnezu	10,878
Siarczan magnezu	4,737
Siarczan wapnia	3,600
Siarczan potasu	2,465
Węglan wapnia	0,345
Bromek magnezu	0,217

W portach i zatokach trzeba się liczyć z obecnością najrozmaitszych obcych substancji, bądź to dostających się wraz ze ściekami wód lądowych, bądź też wytworzonych pod działaniem drobnoustrojów, roślin i ryb, bądź wreszcie wywołanych najrozmaitszymi okolicznościami przyprawkowymi (oleje, smary, odpadki z okrętów itp.).

Jeśli chodzi o chemiczny wpływ wody morskiej na metale, należy podkreślić, że np. w stosunku do wody destylowanej może ona pod niektórymi względami wywierać silniejsze działanie korodujące, pod innymi zaś słabsze. Do szkodliwych z punktu widzenia korozji cech wody morskiej zalicza się: A) zawartość chlorków, które powodują depasylację, tj. niszczenie ochronnych warstewek tlenków, tworzących się samorzutnie na powierzchni niektórych metali; B) większą przewodność elektrolityczną, wskutek czego zachodzi możliwość przepływania silniejszych prądów galwanicznych, powstających bądź to z ogniw lokalnych (różnice potencjałów lub nierównomierny dopływ tlenu do rozmaitych miejsc powierzchni metalu), bądź też z zewnętrznych źródeł napięcia elektrycznego (prądy błędzące). Korzystnymi własnościami wody morskiej są: a) mniejsza rozpuszczalność tlenu, b) większa liczba pH; c) zawartość siarczanów i węglanów, powodujących powstawanie nierozpuszczalnych warstewek. W rezultacie, żelazo koroduje pod wpływem nieruchomej wody morskiej na ogół z nieco mniejszą szybkością, niż w wodzie destylowanej (decydują tutaj czynniki a i c), natomiast glin i jego stopy są silniej atakowane (czynnik A). Przy oddziaływaniu zawiesziny kropelek w atmosferze lub też wody morskiej na przemian z powietrzem, ważny czynnik a traci na znaczeniu, wskutek czego szybkość korozji zazwyczaj silnie wzrasta.

*) Większość przytoczonych danych o składzie wody morskiej zawdzięcza uprzejmości WP. Boguckiego, Kierownika Stacji Morskiej w Helu.

II. OBJAWY KOROZJI

W tablicy 1. przytoczyliśmy, za angielskim komitetem do walki z korozją żelaza i stali, cyfry wyrażające straty ciężaru próbek pod wpływem czynników atmosferycznych. Gdyby jednak należało liczyć się wyłącznie z równomiernym ubytkiem masy i przekroju tworzyw, zjawiska korozji w bardzo wielu dziedzinach techniki byłby pozbawione praktycznego znaczenia. Tak np. żywot konstrukcji lotniczych byłby w znikomą tylko mierze skracany wpływami korozji atmosferycznej i morskiej; powłoki ochronne stosowanoby jedynie w celu zmniejszenia widoczności płatowców lub ze względów estetycznych. Niestety jednak, działanie korozji tylko w wyjątkowych przypadkach rozkłada się równomiernie na całą powierzchnię tworzywa, a zazwyczaj skupia się ze szczególną siłą w pewnych, bardziej lub mniej licznych miejscach przedmiotu.

1. Korozja międzykrystaliczna. Jednym z najniebezpieczniejszych rodzajów selektywnej korozji jest zjawisko powstawania międzykrystalicznych szczelin w metalach i stopach, znane w odniesieniu do mosiądzów pod nazwą „sezonowego pęknięcia”. Niektóre stopy lekkie, np. glinu z magnezem lub miedzią, poddane nieodpowiedniej obróbce cieplnej, mogą ulegać samorzutnemu pękaniu nawet pod wpływem zupełnie łagodnych czynników korodujących. Statyczne naprężenia mechaniczne, bądź to nałożone, bądź też wywołane odkształceniem tworzywa na zimno, przyspieszają proces tworzenia się szczelin. Brenner (1935) przytacza np. wypadek pęknięcia przykrywki pływaka ze stopu Al-Mg już po 45 godzinach pracy w silniku lotniczym, przy czym pierwsze rysy, przebiegające wzdłuż granic ziaren, ukazały się w pobliżu połączeń nitowych. Stopy typu duraluminu (Al-Cu-Mg), ulepszone w podwyższonej temperaturze, są również skłonne do korozji międzykrystalicznej. Powstawanie rys stwierdzono nawet w stopach lekkich o celowo zwiększonej odporności na działanie wody morskiej (np. anticorodal, hydronalium itp.) oraz w kwasoodpornych stalach chromowo-niklowych, wyżarzonych w temperaturze 500 do 900°.

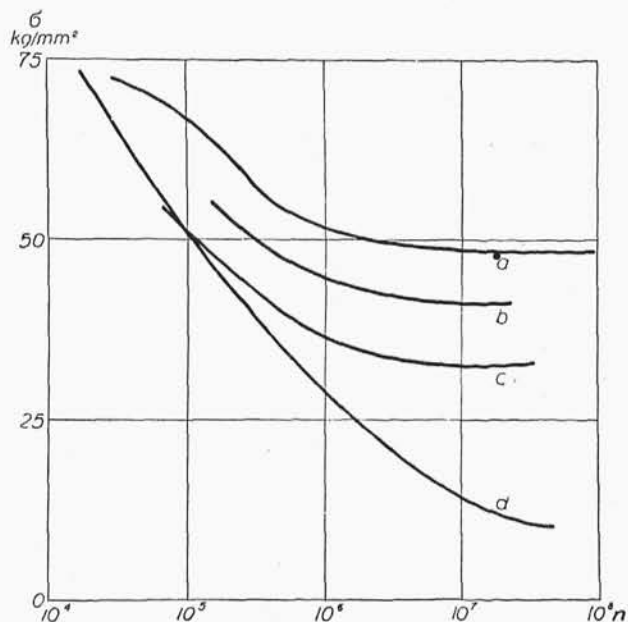
Zwalczanie międzykrystalicznej korozji może się odbywać na drodze wprowadzania odpowiednich dodatków stopowych lub stosowania obróbki cieplnej, zapobiegającej wydzielaniu się pewnych substancji na granicach ziaren. Ponieważ jednak mechanizm międzykrystalicznych wydzielen, zarówno jak i selektywnej korozji, nie jest dotychczas należycie wyświełtłony, przeto opracowanie najwłaściwszej metody zapobiegawczej musi być w każdym poszczególnym przypadku dokonane na podstawie prób empirycznych, częstokroć niezmierznie uciążliwych.

Trzeba zaznaczyć, że zabezpieczanie tworzyw skłonnych do międzykrystalicznej korozji jedynie za pomocą warstw powierzchniowych (np. farb lub lakierów) nie jest wystarczające, gdyż w razie lokalnego uszkodzenia powłoki ochron-

nej materiał może tak samo ulegać pękaniu, jak w nieobecności wszelkiego zabezpieczenia.

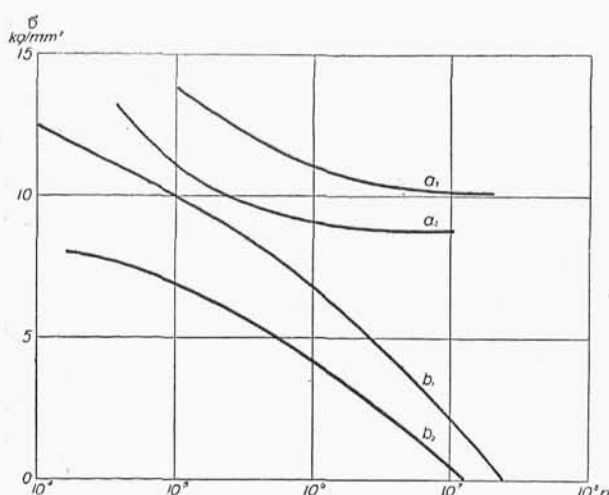
2. Zmęczenie korozyjne. Jest rzeczą oczywistą, że nawet drobna rysa międzykrystaliczna, stanowiąca ostry karb, może spowodować poważne obniżenie granicy zmęczenia; wniosek o zgubnym wpływie międzykrystalicznej korozji na wytrzymałość tworzyw, pracujących pod zmiennymi naprężeniami mechanicznymi, nasuwa się więc samorzutnie. Stwierdzono jednak (Mac Adam, 1926), że przy równoczesnym działaniu czynnika korodującego i zmiennych naprężeń mechanicznych spadek granicy zmęczenia zachodzi również i wtedy, gdy nie ma wpływu korozji międzykrystalicznej. Z tego wynika, że między korozją międzykrystaliczną a zmęczeniem korozyjnym, posiadającym znaczenie o wiele bardziej ogólne, nie istnieje ścisły związek przyczynowy. Spadek wytrzymałości na zmęczenie pod wpływem korozji zaobserwowano prawie u wszystkich metali i stopów; stwierdzono również, że rysy zmęczeniowo-korozyjne tylko w wyjątkowych przypadkach przebiegają przez granice ziaren, częściej natomiast biorą swój początek w pobliżu linii przecięcia płaszczyzn krystalograficznego poślizgu z powierzchnią danego przedmiotu (Gough, 1932).

Rysunki 1 i 2 przedstawiają wpływ korozji na zmęczenie stali chromowo-wanadowej oraz stopu magnezu z glinem. Jak widać, krzywe zmęczenia korozyjnego (ryc. 1 d, ryc. 2 b) w zakresie ilości zmian naprężeń od 10^4 do 10^5 wykazują przebieg stale opadający. Zwłaszcza dla stopu Mg-Al



Ryc. 1. Wpływ korozji na granicę zmęczenia obrotowego ulepszonej stali chromowo-wanadowej o wytrzymałości $R_r = 105 \text{ kg/mm}^2$ (według Mac Adama). σ — obciążenie, n — ilość zmian naprężeń, a — krzywa granicy zmęczenia, otrzymana przy badaniu w powietrzu, b — krzywa granicy zmęczenia, otrzymana przy badaniu w powietrzu po jednodniowej korozji w wodzie wodociągowej, c — jak b, po 6 dniach działania korozji, d — krzywa granicy zmęczenia, otrzymana przy badaniu w wodzie wodociągowej

(ryc. 2), krzywe zmęczenia korozyjnego b dążą szybko do zera. Stopy lekkie są w ogólności bardzo wrażliwe na jednocześnie działające wpływy korozyjnych i zmęczeniowych, szczególnie



Ryc. 2. Wpływ korozji na granicę zmęczenia obrotowo-giębnego (a_1 , b_1) i rozciągająco-ściskającego (a_2 , b_2) stopu magnezu z 2,5% glinu (według Gougha). o — obciążenie, n — ilość zmian naprężeń, a — krzywe granicy zmęczenia, otrzymane przy badaniu w powietrzu, b — krzywe granicy zmęczenia, otrzymane przy badaniu we mgie 3% roztworu soli kuchennej

zaś dotkliwy jest fakt, że termiczne ulepszenie tworzywa w celu zwiększenia jego statycznej wytrzymałości nie tylko w tym przypadku nie daje wybitnych korzyści, lecz czasami wywiera nawet skutek ujemny.

Stosunkowo największą odporność zmęczeniowo-korozyjną posiadają stopy miedzi, podczas, gdy np. kwasoodporne stale chromowo-niklowe ulegają pod wpływem wody morskiej i zmiennych obciążeń przedwczesnemu pękaniu. Charakterystycznym jest, że stale nierdzewne i kwasoodporne nie wykazują zazwyczaj żadnych powierzchniowych śladów korozji i nie tracą nawet połysku, mimo że ich wytrzymałość na zmęczenie spada pod działaniem rozcieńczonych roztworów solnych niekiedy nawet do $1/6$ wartości otrzymywanej przy badaniu w powietrzu.

W konstrukcjach lotniczych elementami najbardziej narażonymi na zmęczenie korozyjne są ściegna, które intensywnie pracują w czasie lotu i podlegają działaniu atmosferycznych czynników.

Ochrona metali przed opisywanym rodzajem korozji może polegać bądź to na stosowaniu odpowiednio trwałych powłok zabezpieczających, bądź też na powierzchniowym utwardzaniu tworzywa (np. drogą azotowania), bądź wreszcie na wywoływaniu w danym elemencie wewnętrznych naprężeń ściskających (Thum, 1932).

III. ZAPOBIEGANIE KOROZJI

Ze względu na specjalne wymagania lotnictwa, użycie tworzyw o największej chemicznej odporności praktycznie nie wchodzi w rachubę.

Np. stopy miedzi, mimo stosunkowo znacznej wytrzymałości na zmęczenie korozyjne, nie są stosowane, gdyż posiadają wysoki ciężar właściwy. Przeciwnie, najłżejsze stopy magnezu (elektron i in.), wykazujące przeważnie dużą podatność na wpływy korozyjne, cieszą się coraz większym powodzeniem. Wszystkie wysiłki zwracają się obecnie z jednej strony w kierunku nadawania lekkim tworzywom, o ile to jest wogóle możliwe, wewnętrznych cech jaknajwiększej odporności chemicznej (przede wszystkim chodzi o zwalczanie skłonności do międzykrystalicznej korozji), z drugiej zaś — w kierunku stosowania odpowiednich powłok ochronnych.

Pierwszy sposób został już częściowo uwzględniony w poprzednich rozdziałach. Jeśli np. chodzi o duralumin, należy go ulepszać wyłącznie w temperaturze pokojowej, gdyż, jak wspomniano, ulepszenie na gorąco sprzyja korozji międzykrystalicznej. Stopy glinu z magnezem (hydronalium, b. s. seewasser i in.) uodpornia się zapomocą dodatków krzemu, manganu lub tp., zapobiegających powstawaniu szkodliwych wydzielen na granicach ziaren.

W razach, kiedy wewnętrzna odporność tworzywa nie jest dla danego celu wystarczająca, musi się stosować — powłoki ochronne. Warunki pracy powłok ochronnych w lotnictwie są szczególnie niekorzystne; gwałtowne zmiany temperatury i warunków atmosferycznych, intensywne działanie promieni słonecznych, silne tarcie o warstwy powietrza, uderzenia kropelek mgły, kryształów śniegu, cząsteczek kurzu itp., drganie podłoża, zanieczyszczenia powierzchni resztkami smarów, paliw i in., powodują, że tylko niektóre rodzaje najodporniejszych powłok mogą być używane w praktyce z należyтым powodzeniem. Jeśli się jeszcze wspomni o konieczności stosowania cienkich i lekkich warstw ochronnych, otrzyma się mniej więcej kompletny obraz zagadnienia. Należy jednak zaznaczyć, że obecnie istnieje już cały szereg metod zabezpieczania powierzchni, dających wyniki zupełnie zadowalające.

Z powłok metalicznych, dawniej używany był głównie cynk. Należyta spójność tego metalu z podłożem osiągnano zwłaszcza na drodze tzw. szarardyzacji (ogrzewania z pyłem cynkowym w aparatach bębnowych). W nowszych czasach coraz większym rozpowszechnieniem cieszą się stopy platerowane, tzn. pokryte nawalcowaną warstwą innego metalu lub stopu. W ten sposób zabezpiecza się twarde, lecz chemicznie nie dość odporne stopy, np. glinu z miedzią (lautal) lub glinu z miedzią i magnezem (duralumin, avional, bondur itp.), powlekając je bądź to warstwą technicznie czystego glinu (aluminium), bądź też stopu nie zawierającego miedzi. Tworzywa takie stosowane są w Niemczech pod najrozmaitszymi nazwami patentowymi, jak albondur, allautal, bondurplatt, duralplatt. Także w Stanach Zjednoczonych A. P. mniej więcej od 10 lat wykonywane są próby wprowadzenia lekkich,



platerowanych stopów do produkcji lotniczej. Między innymi, z materiału „alclad“, którego osnowę stanowi duralumin, powłokę zaś czysty Al — zbudowano wielki, trzymotorowy płatowiec komunikacyjny. Czy jednak tworzywa tego typu znajdą szersze zastosowanie, okaże dopiero przyszłość; obecnie nie ma jeszcze wystarczających informacji np. co do odporności platerowanych stopów na działanie zmęczenia korozyjnego.

Przechodząc w końcu do krótkiego omówienia dziedziny niemetalicznych powłok ochronnych należy wspomnieć, że w celu zapewnienia dobrego przylegania warstwy do podłoża, powierzchnia jego musi być przed malowaniem lub lakierowaniem odpowiednio przygotowana, w pierwszym rzędzie przez usunięcie tej gładkości, jaką tworzywom nadaje np. walcowanie. Prócz najdawniej znanych metod piaskowania, trawienia itd., dla przedmiotów narażonych na silne działanie mechanicznego tarcia w ostatnich czasach coraz częściej stosuje się zabiegi polegające na powlekanii tworzyw pewnymi pośrednimi warstwami.

W odniesieniu do stali w rachubę wchodzi głównie powłoki nierozpuszczalnych fosforanów manganu i żelaza (kosletyzacja, parkeryzacja, atramentyzacja i in.), w odniesieniu zaś do stopów lekkich — powłoki tlenków, osiągane bądź to na drodze chemicznej (postępowanie Jirotki, Bauera — Vogela itp.), bądź też elektrolitycznej (eloksowanie, metoda Bengougha i in.). Powłokom takim, bezpośrednio nie stanowiącym jeszcze należytego zabezpieczenia, można nadać dostateczną odporność mechaniczną i chemiczną przez natarcie lanoliną lub innym tłuszczem, lepsze zaś wyniki zapewnia użycie odpowiednich farb i lakierów, które do „parkeryzowanych“ względnie „eloksowanych“ powierzchni przywierają z niezwykłą siłą i szczelnością.

Zagadnień techniki lakierniczej nie poruszam, gdyż stanowi ona zupełnie odrębną i rozległą specjalność. Wspomnę jedynie, że dla większości stopów lekkich, ulepszanych termicznie, odpada możliwość użycia tzw. lakierów piecowych, wymagających suszenia w temperaturze ponad 100°.



Motoszybowiec ITS — 8

DZIAŁ INSTYTUTU TECHNIKI SZYBOWNICTWA I MOTOSZYBOWNICTWA W E L W O W I E

ZDZISŁAW KOŁODZIEJ (ITSM)

629.135

Stan i kierunki rozwoju lotnictwa słabosilnikowego

Potrzebę jak najbardziej rozwiniętego lotnictwa można uzasadniać wychodząc z dwóch założeń: z jednej strony — z konieczności posiadania przez państwo jak największych rezerw lotniczych na wypadek wojny, czy też idąc z drugiej strony — od posiadacza samolotu, który oprócz uprawiania samego sportu lotniczego, chce mieć w samolocie jeden ze środków lokomocji. Dziś, gdy technika projektowania i wykonania samolotu doszła już do dosyć wysokiego poziomu, dając sprzęt bezpieczny, trwały, no i łatwy w użyciu, możemy zająć się właśnie tą drugą drogą — rozpatrzeć możliwości lotnictwa od strony prywatnego właściciela. Że zwiększenie się rzeszy prywatnych właścicieli jest możliwe — świadczą o tym coraz to częściej podnoszone głosy, wychodzące czy to z grona ludzi w lotnictwie już zainteresowanych, czy też tych, którzy w najbliższej przyszłości z sympatyków staną się entuzjastami — żądając od przemysłu lotniczego płatowca, możliwie jak najbardziej przystosowanego dla prywatnego właściciela. Zresztą więcej lub mniej udane próby amatorskiej budowy sa-

molotu świadczą o tym, jak sprawa ta dojrzała już do realizacji.

Ażeby wyrobić sobie zdanie o charakterze tego typu samolotu przyszłości — warto zastanowić się nad tym, jakie czynniki byłyby decydujące o tym, czy dany typ ma szanse stania się tzw. samolotem popularnym, czy też nie.

W pierwszym rzędzie, biorąc pod uwagę szczególnie nasze warunki gospodarcze, decydujący wpływ będzie miała cena samolotu wraz z silnikiem.

Mając przykład, jak wielką popularnością cieszą się małe modele samochodów, gdzie właściciel, na rzecz ceny samej maszyny i kosztów eksploatacji zrezygnował po części z wygody no i szybkości, zgodzimy się, że ze „samolotem popularnym“ sprawa będzie podobna. Co prawda zmniejszenie szybkości użytecznej samochodu nie jest sprawą tak ważną, uwzględniając możliwość jej wykorzystania czy to w mieście, czy też na naszych drogach, podczas gdy w powietrzu pod tym względem teoretycznie nie mamy ograniczeń, jednak zwiększenie szybkości samolotu pociąga