

***Богдан ПАСАЛЬСКИЙ,
Мішель РОДЖ'ЄРС,
Борис ЖМУДЬ***

ВИКОРИСТАННЯ ПРИСАДОК НА БАЗІ ІОНІЗОВАНИХ РОСЛИННИХ ОЛІЙ В МАСТИЛАХ І ПАЛИВІ

Зростання кількості автомобільного транспорту з кожним роком вимагає збільшення кількості палива та мастильних матеріалів, від якості яких залежить економічність їх використання та зношення моторних деталей. Саме тому сьогодні велика увага приділяється дослідженню властивостей присадок. Застосування модифікаторів тертя дає змогу помітно підвищити параметри якості, економічність та екологічність мастильних матеріалів і палива різних класів.

Основна функція мастильного матеріалу – зниження тертя і зносу. Перше зумовлено утворенням тонкого прошарку мастильного

© Богдан Пасальський, Мішель Родж'єрс, Борис Жмудь, 2011

матеріалу, який розділяє поверхні, що труться. Мастильні прошарки є анізотропними, мають досить складну реологію. Як наслідок – коефіцієнт тертя не є постійним, він залежить від навантаження, що прикладається, ступеня деформації, швидкості зсуву та їхніх похідних за часом.

Товщина мастильного прошарку визначається хімічними властивостями мастильного матеріалу (базового мастила й присадки) та трибологічними умовами (навантаженням, швидкістю ковзання, температурою). При досить високих навантаженнях і малих швидкостях ковзання існує ризик витіснення мастильного матеріалу з простору між поверхнями, які труться, що призводить до інтенсивного тертя та зносу.

Раніше змащувальна здатність розглядалася як властивість мастильного матеріалу. Проте ситуація почала змінюватися в останні десятиліття. Змащувальна здатність, а, вірніше, її відсутність, привернула увагу спеціалістів на початку 90-х років XX ст. після появи дизельного палива з ультранизьким вмістом сірки (ULSD) [1; 2]. Основна перевага ULSD палива, порівняно зі звичайним дизельним, – зниження емісії оксидів сірки. Однак перший досвід із ULSD у Швеції був невдалим – надходили численні скарги на передчасний знос паливних насосів і систем упорскування палива в автомобілях, які перейшли на використання цього виду палива. Стало очевидно, що видалення сірки призводить до зниження змащувальної здатності дизельного палива, оскільки сірка є природною присадкою (EP). Згодом ASTM (*American Society for Testing and Materials*) було розроблено стандарт ASTM D975 для забезпечення мастильної здатності дизельного палива, що вступив у силу з 2005 р.

У галузі виробництва мастильних матеріалів спостерігаються істотні зміни кон'юнктури ринку базових мастил. Жорсткість природоохоронного законодавства, натиск на якість мастильних матеріалів і деякі економічні фактори стали причиною широкої комерціалізації методів каталітичного рафінування нафтопродуктів у країнах Західної Європи та Північної Америки. Це призвело до поступового насичення ринку базовими мастилами категорій API Group II і III, які успішно конкурують із поліальфаолефінами у виробництві автомобільних мастил. Постійно зростаючі ціни на нафтопродукти також стимулюють розвиток нетрадиційних технологій виробництва базових мастил – таких як метод Фішера-Тропша. При безперечних перевагах (порівняно з базовими мастилами категорії API Group I, які є домінуючим продуктом на українському й західному ринках) нові базові мастила мають один істотний недолік – це недостатня змащувальна (*lubricity*) і розчинювальна (*solvency*) здатність [3].

Щоб звести до мінімуму негативні наслідки "сухого" тертя, використовуються пакети присадок, що містять EP-компоненти (*extreme pressure*) – такі як дитіофосфати, полісульфіди, ефіри фосфор-

ної кислоти, хлорпохідні нормальних парафінів тощо. Ці сполуки здатні реагувати на поверхню металу в разі виникнення "сухого" тертя. Механізм їх дії досить добре вивчений – "сухе" тертя призводить до локального підвищення температури, що ініціює трибохімічну реакцію з поверхнею, і продукти реакції – сульфіди, хлориди або фосфати – виконують функцію сухого мастильного матеріалу, тим самим знижуючи тертя. Однак, оскільки епізод "сухого" тертя необхідний для ініціювання реакції EP-компонента, деяке зношування деталей все ж присутнє.

На відміну від EP-компонентів модифікатори тертя утворюють "м'яку" захисну плівку шляхом адсорбції на поверхні металу [4]. Наявність такої плівки різко знижує ризик виникнення "сухого" тертя. Товщина й властивості захисної плівки залежать від типу модифікатора тертя. Жирні кислоти, їх аміди та ефіри утворюють тонкі мономолекулярні плівки. Іонізовані рослинні олії утворюють просторові полімолекулярні плівки. При безпосередньому контакті поверхонь захисна плівка деформується, що призводить до делокалізації напруги й виникнення розклинювального тиску. Це утримує трибосистему в режимі еластично-гідродинамічного тертя. Принципова різниця в трибологічних ефектах EP-присадок і модифікаторів тертя (*FM* – *friction modifiers*) представлена на *рис. 1*.

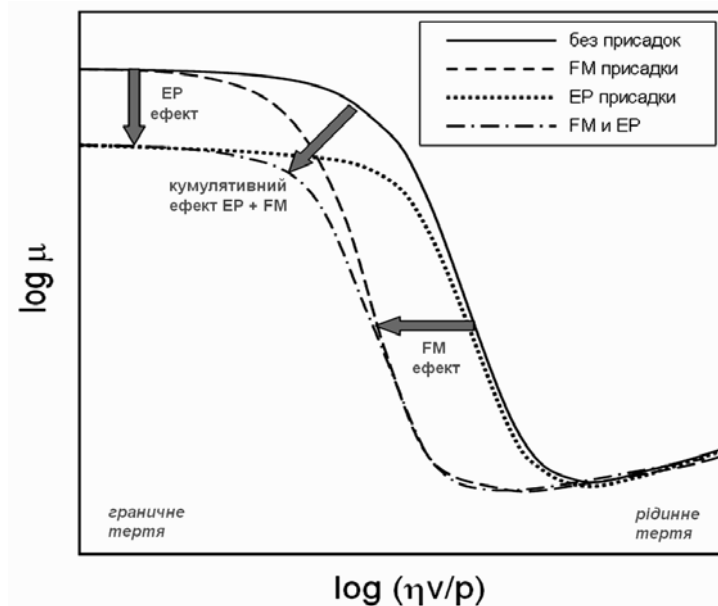


Рис. 1. Порівняння кривих Стрібека для звичайних EP-присадок і для модифікаторів тертя (FM) типу іонізованих рослинних олій (По осі *y* – логарифм коефіцієнта тертя (μ), по осі *x* – логарифм числа Герсі (в'язкість (η) х швидкість ковзання (v) / тиск (p)).

EP-присадки знижують коефіцієнт тертя в граничному режимі, модифікатори ж тертя розширюють межі еластично-гідродинамічного режиму. Механізм дії такого модифікатора тертя представлено на *рис. 2*.

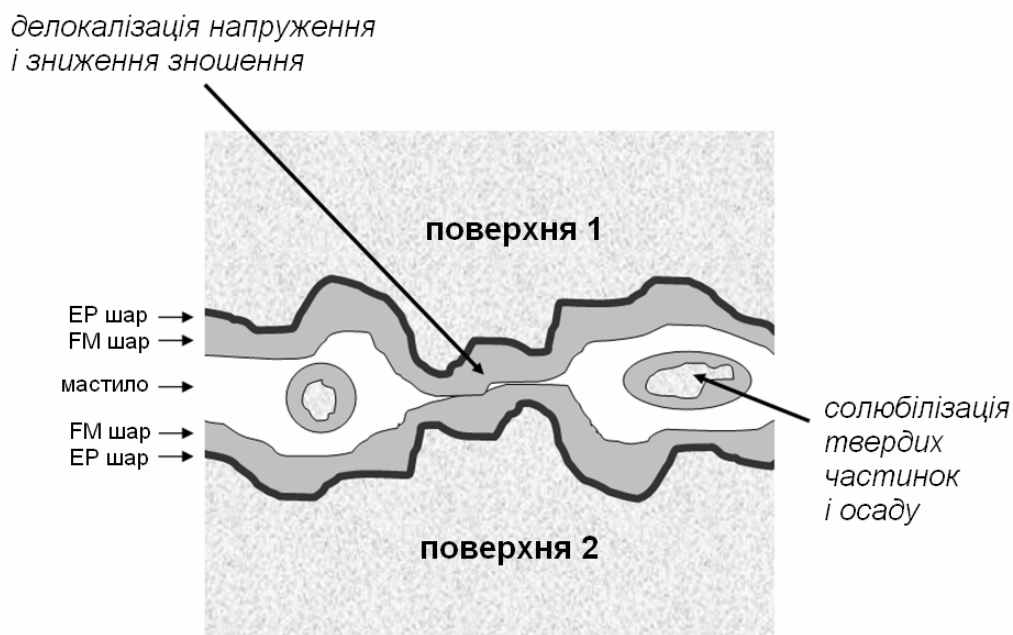


Рис. 2. Механізм зниження тертя і зношення модифікаторами тертя, які утворюють захисний адсорбційний шар на поверхні металу

Утворення захисної плівки має позитивний трибологічний ефект, помітно знижуючи тертя і зношення, дисипацію енергії та трибомутацію поверхні. Потрібно відзначити, що подібний ефект може бути викликано не тільки використанням модифікаторів тертя, а й так само текстуруванням поверхні металу [5].

Для досягнення максимальної ефективності модифікатор тертя повинен поєднувати в собі адсорбційну здатність до поверхні металу, здатність формувати досить товсту захисну плівку, а також розчинність в базових оливах. Товщина плівки визначається середньою молекулярною вагою – полімерні матеріали схильні формувати товсті полімолекулярні плівки, в той час як мономірні матеріали формують переважно тонкі мономолекулярні плівки. Здатність до адсорбції визначається полярністю. Однак занадто висока полярність несумісна з розчинністю в базових мастилах, і тут необхідно знайти компроміс. Наприклад важкі поліальфаолефіни неполярні, які не адсорбуються на поверхні металу. Поліетиленгліколі, навпаки, настільки полярні, що нерозчинні в мінеральних базових мастилах.

Більшість базових мастил належить до категорії так званих нормальних рідин, що мають ньютонівську реологічну поведінку при малих швидкостях зсуву. У цьому випадку при малих швидкостях ковзання навіть незначні навантаження здатні витіснити мастило з простору між поверхнями, що труться. Це має місце, наприклад у моторі автомобіля, в мертвих точках між стінками циліндра й поршневыми кільцями та в шатунних підшипниках. Саме тому малов'язкі моторні мастила з підвищеним коефіцієнтом економії палива, наприклад оливи

класу 0W-20, не можуть забезпечити достатню товщину мастильної плівки без використання модифікаторів тертя [6–9].

Захисні плівки, утворені модифікаторами тертя, саморегенеруються: якщо плівка пошкоджена, вона мимоволі відновлюється шляхом адсорбції нової порції активного компонента, присутнього в базовому мастилі.

Мета роботи – дослідження механізму дії FM-присадок, вироблених із використанням технології електроіонізаційної полімеризації рослинних олій, відомої як "Електріон-процес", які сприяють підвищенню якості олів, зниження зношення моторних деталей та економії палива.



Автори Б. Пасальський і Б. Жмудь в лабораторії прикладних наноповерхонь (Applied Nano Surfaces), м. Унсала, Швеція

Описано унікальні трибологічні властивості модифікаторів тертя, одержані шляхом електроіонізації рослинних олій [10; 11].

До основних хімічних складових вихідної рослинної олії крім тригліцеридів жирних кислот, відносяться такі важливі компоненти: стероли, фосфатиди (поверхнево-активні речовини, які поліпшують захист від зношування) та токоферол (природний антиоксидант, що захищає від окиснення). Електроіонізація приводить до часткової полімеризації уздовж ненасичених подвійних зв'язків в аліфатичних ланцюгах, а також до часткової ізомеризації, окиснювання й гідролізу тригліцеридів до моно- та дигліцеридів. Доведено, що підвищення полярної функціональності тригліцеридів жирних кислот стабілізує адсорбційний шар, істотно поліпшуючи якісні параметри мастильних матеріалів [12].

Трибологічні дослідження проведено з використанням трибометра, конструкція якого показана на *рис. 3*. Він нагадує пристрій гальм в автомобілі: два сталевих блоки ковзають по поверхні сталеві

вого циліндра. Вся система поміщається в резервуар з досліджуваним мастилом. Тиск на блоки та швидкість обертання циліндра варіюються. Вимірюється обертальний момент, що дає змогу визначити коефіцієнт тертя як функцію числа Герсі (в'язкість \times швидкість ковзання / тиск). Маючи одиниці довжини, число Герсі є умовною мірою товщини мастильної плівки між блоками та диском. Результати представлені у вигляді діаграми Стрібека (логарифм коефіцієнта тертя – логарифм числа Герсі) [13].

Трибометр дає змогу проводити вимірювання в режимах граничного, еластично-гідродинамічного та гідродинамічного тертя. Виміри проведено при тисках 1.96, 3.92, 5.89, 7.85 і 9.81 бар (1 бар = 100 кПа). Експериментальні умови підбрано так, щоб зафіксувати перехід від еластично-гідродинамічного режиму до режиму граничного тертя – це те місце, де модифікатори тертя мають найбільший ефект.

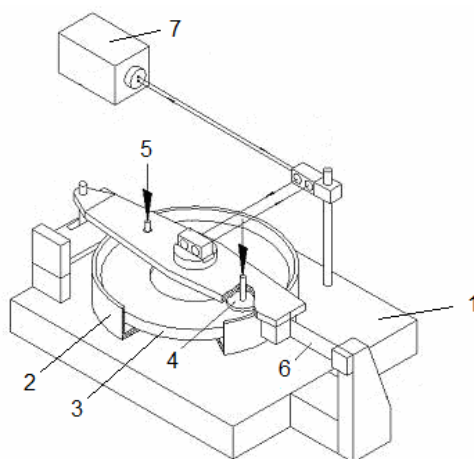


Рис. 3. Будова трибометра:

1 – монтажна плата; 2 – контейнер із мастилом; 3 – сталевий диск, який обертається; 4 – сталеві блоки; 5 – стрижні для регулювання тиску на блоки; 6 – пружина для контролю крутильного моменту; 7 – оптичний сенсор для виміру кута повороту

Основні фізико-хімічні параметри досліджуваних матеріалів наведено у табл. 1–5.

Таблиця 1

Характеристики мінерального мастила (100N)

Параметр	За стандартом ASTM	Одиниця виміру	Фактичні результати
Густина при 15 °С	D1298	г/см ³	0.87
В'язкість при 40 °С	D445	мм ² /с	22.8
Індекс (VI)	D2270	–	97
Точка спалаху	D92	°С	210
Точка текучості	D97	°С	–12
Кислотність	D974	мг КОН / г	0.03

Таблиця 2

Характеристика авіаційного палива (JP-8)

Параметр	За стандартом ASTM	Одиниця виміру	Фактичні результати
Кислотність загальна	D3242	мг КОН/г	0.015
Ароматичні речовини	D1319	об. %	25.0
Олефіни	D1319	об. %	5.0
Нафталіни	D1840	об. %	3.5
Сірка	D1266	%	0.3
Дистиляція	D86		
- точка 10 %		°C	205
- точка 90 %		°C	212
- фінальна точка		°C	300
- залишок		об. %	1.5
- втрати		об. %	1.5
Температура спалаху	D93	°C	38
Точка текучості	D2386	°C	-47
Густина	D1298	г/см ³	0.8
В'язкість при -20 °C	D445	мм ² /с	8.0

Таблиця 3

В'язкість 100N мастила залежно від концентрації присадки і температури

Температура, °C	В'язкість, мм ² /с		
	без E-ION R	2.5 % E-ION R	10 % E-ION R
30	30.62	34.92	51.77
50	14.12	16.14	24.46
80	6.15	7.00	9.98

Таблиця 4

В'язкість JP-8 палива залежно від концентрації присадки і температури

Температура, °C	В'язкість, мм ² /с		
	без E-ION R	0.1 % E-ION R	0.25 % E-ION R
30	1.682	1.704	1.794
50	1.194	1.214	1.256
80	0.838	0.852	0.868

Таблиця 5

Характеристики модифікатора тертя E-ION R

Параметр	Одиниця виміру	Фактичні результати
В'язкість (50 °C)	мм ² /с	1450
Густина (20 °C)	г/см ³	0.91
Точка текучості	°C	-3
Точка спалаху	°C	270
Біорозкладання	%	> 60

Використання модифікаторів тертя як паливних присадок. На початку 90-х років ХХ ст. змащувальна здатність палива стала об'єктом уваги виробників і дослідників. Це викликано проблемами, які пов'язані з переходом на використання дизельного пального з ультранизким вмістом сірки (ULSD) [1; 2]. Певні кроки в цьому напрямі також робляться в країнах СНД. Однак перший досвід з ULSD у Швеції продемонстрував недостатню змащувальну здатність цього палива, що стало причиною передчасного виходу з ладу паливних насосів і систем упорскування. Доведено, що видалення сірки (<15 ppm в ULSD порівняно з 500 ppm у звичайному дизелі) усуває її благотворний трибологічний ефект. Зараз для поліпшення змащувальної здатності ULSD використовуються деякі синтетичні присадки – гідровані жирні кислоти, їх аміди тощо, поруч із ріпаковим ефіром, відомим як біодизель [14; 15].

У рамках концепції розробки єдиного палива для військових цілей вивчено вплив модифікаторів тертя на інші види палива, зокрема на авіаційне JP-8. Як очікувалося, використання присадки E-ION R зрушує криву Стрібека вліво (рис. 4).

Отже, поріг переходу в режим граничного тертя зсувається до більш низьких чисел Герсі (великих навантажень, вищих температур, малих швидкостей ковзання). Це означає, що використання присадки знижує тертя: коефіцієнт тертя в еластично-гідродинамічному режимі приблизно в два рази нижче величини, ніж в режимі граничного тертя.

Слід зазначити, експериментальні умови, що використовуються в цій роботі, відрізняються від умов, прописаних стандартними ASTM методами – такими як BOCLE (ASTM D 6078) і HFRR (ASTM D 6079). Ця обставина часом призводить до непорозумінь, оскільки терміни "змащувальна здатність" (*lubricity*) і "змащувальна здатність при екстремальних тисках" (*EP function*) нечітко розмежовуються в технічній літературі. Щоб пояснити суть проблеми, розглянемо метод HFRR. У цьому тесті навантаження в 200 г додається до сталеві кульки з діаметром 6 мм, осцилюючої з амплітудою в 1 мм уздовж поверхні сталеві підкладки (AISI52100, 650HV). Як показує простий розрахунок на підставі теорії еластичності, тиск у точці контакту між кулькою та підкладкою досягає 1 ГПа. Це величезний тиск, що відповідає точці в крайньому лівому кутку діаграми Стрібека. Тобто HFRR-експеримент тестує виключно змащувальну здатність при екстремальних тисках. Саме тому звичайні EP-присадки (типу полісульфідів і фосфорних ефірів) є високоефективними за методом HFRR. Із іншого боку, якби система упорскування палива в автомобілі постійно працювала в режимі граничного тертя при навантаженні в 1 ГПа, її функціонування не перевищувало б пари днів! Насправді, тертьові поверхні в більшості трибосистем відчувають цикли навантаження-розвантаження, які перебувають по черзі то в режимі граничного тертя, то в еластично-гідродинамічному. У цьому випадку модифікатори тертя суттєво доповнюють захисний ефект EP-присадок.

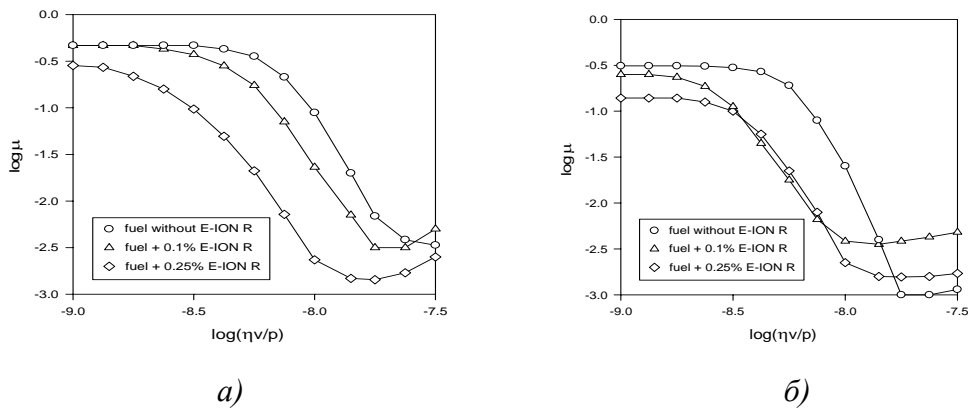


Рис. 4. Криві Стрібека для JP-8 авіаційного палива з різним вмістом модифікатора тертя E-ION R: а) при 30 °С; б) при 80 °С

Використання модифікаторів тертя в мастильних матеріалах. Мінеральні базові мастила є основним компонентом у виробництві моторних, трансмісійних і промислових мастил. Змащувальна здатність – один із найважливіших якісних параметрів кожного зі згаданих класів мастильних матеріалів. Експерименти показують, що використання 10 % E-ION R в 100N базі значно покращує змащувальну здатність останньої (рис. 5).

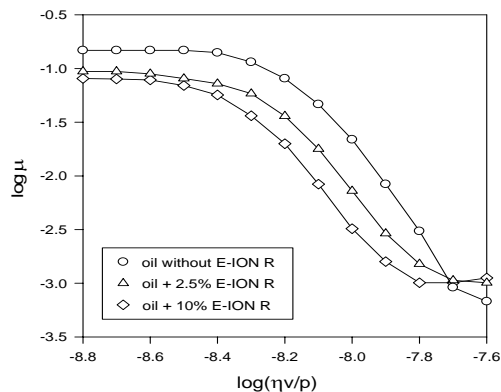


Рис. 5. Криві Стрібека для 100N мінерального мастила з різним вмістом модифікатора тертя E-ION R при 80 °С

Ефект модифікаторів тертя на "сухі" базові мастила (такі як гідрорафіноване мінеральне мастило та поліальфаолефіни) ще більш істотний.

Польові випробування моторних масел, що містять модифікатори тертя. Іонізовані рослинні олії успішно використовуються як компоненти у виробництві моторних мастил із підвищеним коефіцієнтом економічності палива. Величина коефіцієнта тертя при

граничному контакті багато в чому визначається товщиною та в'язкістю прошарку мастильного матеріалу. Мастила з низькою в'язкістю дуже рухливі, що знижує в'язку дисипацію енергії. Однак використання занадто рідких мастил призводить до прискореного зношення деталей через недостатню товщину роздільної плівки. Ось чому практично всі оливи категорій 0W-30 і 0W-20 містять модифікатори тертя для захисту від зносу. Зокрема, це ефіри жирних кислот. Такі мастила досить швидко випаровуються: як наслідок – високі витрати. З іншого боку, використання занадто густих олив призводить до зростання витрат енергії на перемішування, і такі мастила мають досить високу точку плинності, що ускладнює їх застосування в зимових умовах. Таким чином, виробники моторних мастил завжди змушені шукати компроміс, що покриває якомога ширший спектр експлуатаційних умов. Подорожчання палива істотно впливає на його економічність. Це призводить до використання все більш рідких мастил, від 15W-50 до 10W-40, 0W-30 і навіть 0W-20. Співвідношення між в'язкістю моторного мастила, економією палива та зносом мотора показано на рис. 6.

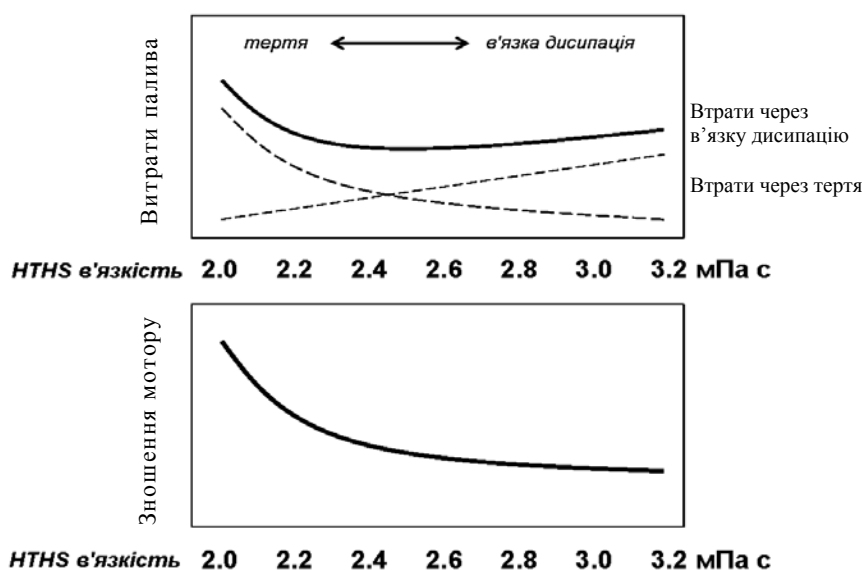


Рис. 6. Співвідношення між в'язкістю моторного мастила, інтенсивністю зношення мотора та економією палива

Польові випробування дизельних моторних мастил, які містять модифікатори тертя E-ION, проведені в Індії незалежною компанією *Hindustan Petroleum*. Вони показали, що використання 10 % E-ION R у формулі моторного мастила, яка відповідає вимогам MIL 2104 C і Mack T7, значно знижує утворення осаду, продовжує експлуатаційний ресурс мастила без ризику для зношення мотора, збільшує потужність мотора та знижує витрати палива (рис. 7).

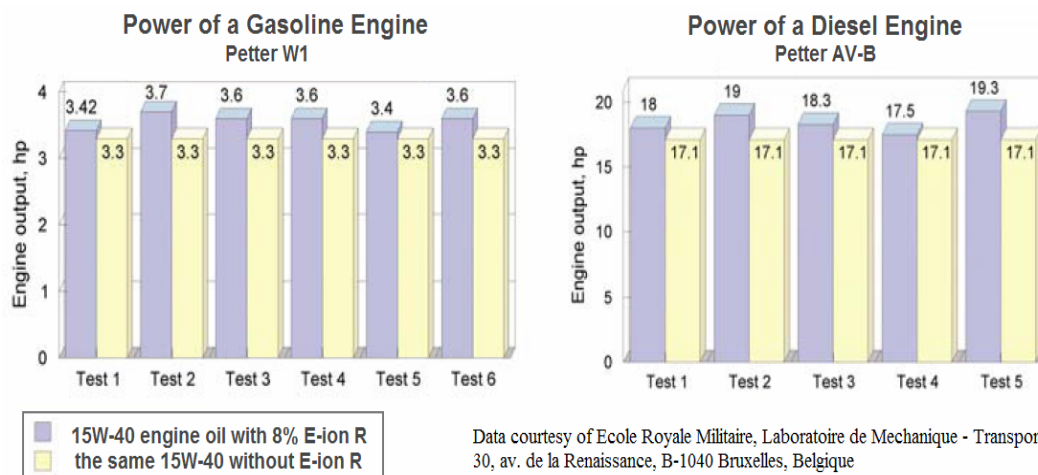


Рис. 7. Ефект модифікатора тертя E-ION R на потужність бензинового (Petter W1) і дизельного (Petter AV-B) моторів

За деякими параметрами якості модифіковане мастило MIL 2104 C / Mask T7 + 10 % E-ION R наближається до помітно дорожчого продукту класу CCMC D5 SHPD (табл. 6).

Таблиця 6

Фізико-хімічний аналіз мастил після польових випробувань

Властивість	Моторне мастило					
	MIL 2104 C +Mask T7	MIL 2104 C & Mask T7 + 10% E-ION R				CCMC D5 (SHPD)
		автомобіль 1	автомобіль 2	автомобіль 3	середнє	
Пробіг, км	22000	40000				
В'язкість при 100 °C, мм ² /с	20.66	17.98	18.49	18.23	18.23	16.88
TBN, мг КОН/г	6.58	8.98	9.77	10.03	9.59	12.7
TAN, мг КОН/г	4.58	3.67	4.09	3.19	3.65	4.14
Осад у гексані, %	4.66	2.44	2.67	2.84	2.65	1.91
Осад у толуолі, %	3.7	2.18	2.22	2.47	2.29	1.66
Осад, %	4.7	3.03	3.13	2.89	3.02	2.96
Метали, ‰ (ppm)						
Al	47	21	24	36	27	19
Fe	224	144	136	159	146	130
Cr	6	7	13	18	13	5
Cu	39	19	27	22	23	27
Si	69	58	69	56	61	60
Pb	51	34	13	30	26	19

Іонізовані рослинні олії також успішно застосовуються у виробництві турбінних мастил. Вони запобігають утворенню осаду, знижують вібрацію та забезпечують безперебійну роботу турбін.

Таким чином, використання модифікаторів тертя уможливило помітне підвищення якісних параметрів, економічність і екологічність різних класів мастильних матеріалів і палива. Ураховуючи постійне зростання цін на нафтопродукти, використання модифікаторів тертя, вироблених із відновлювальних ресурсів, має величезний економічний потенціал. Економія палива на рівні 5 % в масштабах такої країни, як Україна, де експлуатується майже 10 млн автомобілів із середнім пробігом 10 000 км на рік, обіцяє річну економію до 300 млн євро.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. *Margaroni D.* Fuel Lubricity / D. Margaroni // *Industrial Lubrication and Tribology*. — Vol. 50. — 1998. — P. 108—118.
2. *Development of Laboratory Tests to Predict the Lubricity Properties of Diesel Fuels and their Application to the Development of Highly Refined Diesel Fuels* / [C. Bovington, R. Caprotti, K. Meyer, H. A. Spikes] // *Tribotest*. — Vol. 2. — 2006. — P. 93—112.
3. *Zhmud B.* New Base Oils Pose a Challenge for Solubility and Lubricity / B. Zhmud, M. Roegiers // *Tribology and Lubrication Technology*. — Vol. 65. — 2009. — P. 34—39.
4. *Mang Th.* *Lubricants and Lubrication* / Th. Mang, W. Dresel. — Weinheim. : Wiley-VCH, 2001.
5. *Microlubrication Effect by Laser-Textured Steel Surfaces* / [P. Andersson, J. Koskinen, S. Varjus et al.] // *Wear*. — Vol. 262. — 2007. — P. 369—375.
6. *Mufti R. A.* Experimental and Theoretical Study of Instantaneous Engine Valve Train Friction / R. A. Mufti, M. Priest // *Journal of Tribology*. — 2003. — Vol. 125. — P. 628—637.
7. Pat. 6713438 US. High Performance Engine Oil / D. J. Baillargeon, A. Jackson ; Mobil Oil Corp., 2004.
8. Pat. 0189491 US. Lubricating oil composition / F. Gotou, E. Nagatomi / Shell Oil Company, 2006.
9. *Fitch J.C.* How to Select a Motor Oil and Filter for Your Car or Truck / J. C. Fitch. — Noria Corporation, 2003.
10. *Roegiers M.* Le Procédé Elektrion, son Historique, son Mécanisme, son Action sur les Huiles de Graissage / M. Roegiers. — Gand, Belgique, 1952.
11. *Roegiers M.* Etude de l'Oxidation d'une Huile Végétale, Laboratoire de Cinétique Chimique / M. Roegiers. — Université Catholique de Louvain, 1974.
12. *Adhvaryua A.* Tribological Studies of Thermally and Chemically Modified Vegetable Oils for Use as Environmentally Friendly Lubricants / A. Adhvaryua, S. Z. Erhan, J. M. Perez // *Wear*. — Vol. 257. — 2004. — P. 359—367.
13. *Wang Y.* Development of a Set of Stribeck Curves for Conformal Contacts of Rough Surfaces / Y. Wang, Q. J. Wang // *Tribology Trans.* — Vol. 49. — 2006. — P. 526—535.
14. *Biodiesel Handling and Use Guidelines* ; 3^d ed. — US Department of Energy, 2006.
15. *Roegiers M.* Tribological Performance of Ionized Vegetable Oils as Lubricity and Fatty Oiliness Additives in Lubricants and Fuels / M. Roegiers, B. Zhmud // *Lubrication Science*. — Vol. 21. — 2009. — P. 169—174.