

Особливості спрацьовування моторної оливи, що містить магній

Б.М. Ярмолюк, Л.І. Береза, В.М. Антонов, О.О. Міщук

Український НДІ нафтопереробної промисловості "МАСМА",
Україна, 03680 Київ 142, МСП, просп. Академіка Палладіна, 46; факс: (044) 444-02-64

Зіставляються результати експлуатаційних випробувань двох близьких за функціональними властивостями моторних олив на автомобілі ВАЗ 2107 в умовах міських поїздок. Випробувані оливи містили різні лужноземельні метали – активні компоненти зольних детергентних присадок: одна – кальцій, інша – кальцій і магній. Розглядається вплив цих металів на окисно-нейтралізаційні, корозійні та трибологічні процеси під час експлуатації моторних олив.

Одним з основних компонентів функціональних пакетів присадок до моторних олив є зольні мийні присадки – сульфонати, саліцилати чи феноляти лужноземельних металів. Переважне застосування набули кальційові похідні цих продуктів. Фірми "Лубризол", "Етил", "Шелл", "Ексон" пропонують також широкий асортимент пакетів, що у своєму складі одночасно містять кальційові та магнійові детергенти. Такі пакети рекомендують для одержання моторних олив високих експлуатаційних груп до дизельних і бензинових двигунів (SF/CC, SH/CD, SG/CF-4 тощо – за відомою класифікацією API).

Вважається, що магнійові детергенти сульфатного типу мають перевагу над своїми кальційовими аналогами за диспергувальними, мийними, протикорозійними властивостями і забезпечують оливі меншу зольність при однаковій лужності [1–3]. Проте вплив магнійових присадок безпосередньо в моторній оливі, де важливе значення має взаємодія між присадками, практично не висвітлений в літературі.

Тому, виходячи з аналізу динаміки погіршення основних експлуатаційних параметрів оливи в двигуні, ми спробували порівняти між собою дві близькі за функціональними властивостями оливи, одна з яких містить магній.

Експлуатаційні випробування виконували на автомобілі ВАЗ 2107 в умовах міських поїздок. Оливи виготовляли, використовуючи товарні пакети присадок, до складу яких входять зольні детергенти сульфатного типу. Характеристика олив наведена у табл. 1. Надалі олива, виготовлена з використанням тільки кальційових детергентів, позначатиметься через ОК, а кальційово-магнійових – ОКМ.

Оцінювали такі експлуатаційні властивості олив:

- антиокисно-нейтралізаційні – лужність, визначену титруванням хлорною, L_{HClO_4} (ASTM 2896) та соляною, L_{HCl} (ГОСТ 11362) кислотами; приріст кислотного числа, Δ к.ч. (ГОСТ 11362); приріст азоту, ΔN (метод К'ельдаля);
- трибологічні та антикорозійні – показник зношу-

вання, D_z ; критична частота, ν_k та частота зварювання, ν_z ; коефіцієнти тертя, f_{min} , f_{max} , f_{cx} (мінімальний, максимальний і схоплювання), визначені на машинах тертя ЧМТ-1 (293К, 196Н, ГОСТ 9490) та FALEX в межах $1,7-61,7c^{-1}$; корозійність щодо свинцю K_{Pb} (ГОСТ 20502), накопичення заліза, Fe [4]; приріст сульфатної золи, Δ с.з. (ГОСТ 12417).

Таблиця 1. Характеристика всесезонних універсальних моторних олив

Характеристика	Оливи	
	ОК	ОКМ
Склад		
Нафтово-синтетична базова олива (30 % поліальфаолефінів)	+	+
Загусник:		
поліметакрилатного типу	+	-
олефіно-кополімерного типу	+	+
Функціональний пакет присадок:		
на основі кальційових детергентів	+	-
на основі кальційово-магнійових детергентів	-	+
Клас в'язкості за SAE	15W40	10W40
Властивості		
Кінематична в'язкість при 100 °С, мм ² /с	15,3	14,9
Індекс в'язкості	126	140
Лужність, мг КОН/г	11,0	11,0
Масова частка сульфатної золи, %	1,47	1,32
Масова частка активних елементів, %		
кальцію	0,42	0,27
магнію	-	0,06
цинку	0,11	0,11
азоту	0,07	0,08

Динаміка погіршення цих властивостей у процесі випробування наведена на рис. 1–3 та табл. 2. Передусім, обидві оливи значно відрізняються за антиокисно-нейтралізаційними характеристиками, про що свідчить характер зміни їхніх кислотно-основних властивостей, виражених кривими втрати нейтралізаційної здатності

(L_{HClO_4}), спрацьовування детергентних присадок (L_{HCl}) та приросту кислотних чисел, (Δ к.ч.) [5] (рис.1). Така відмінність викликана впливом легувальних додатків, а не базової оливи, бо остання в обох випадках має близьку стійкість щодо окиснення (табл. 2).

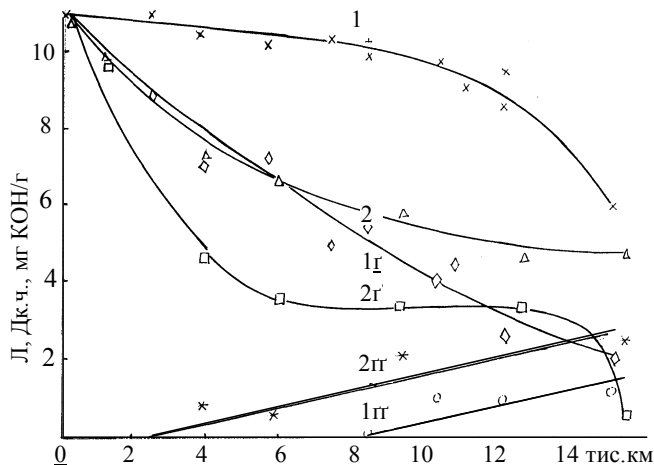


Рис. 1. Зміна кислотно-основних характеристик моторних олив в процесі експлуатаційних випробувань на ВАЗ 2107: 1, 1' – ОК (олива, яка містить тільки кальцієві детергенти); 2, 2', 2'' – ОКМ (олива, яка містить кальцієві та магнієві детергенти); 1, 2 – L_{HClO_4} ; лужність визначена хлорною кислотою; 1', 2' – L_{HCl} ; лужність визначена соляною кислотою; 1'', 2'' – Δ к.ч., приріст кислотного числа

Таблиця. 2. Зміна антиокисно-корозійних характеристик моторних олив під час експлуатаційних випробувань в автомобілі ВАЗ 2107

Пробіг автомобіля, км	Характеристика олив			
	КРb, г/м ²	ΔN , % відносні	Δ с.з., % відносні	Fe, ppm
0	0/0	0/0	0/0	30/14
2000	0/20	0/0	0/0	40/20
4000	5/25	0/0	0/0	70/30
6000	5/30	7/25	0/0	70/40
8000	10/40	14/50	0/0	100/60
10000	20/60	28/75	0/0	100/85
12000	40/90	70/140	0/5	130/100
14000	65/100	130/190	0/10	240/150

Примітка. У чисельнику – для олив ОК, у знаменнику – ОКМ.

Зі збільшенням пробігу автомобіля швидкість втрати оливою ОКМ своєї нейтралізаційної здатності поступово зменшується майже до нуля. Так що на кінець випробування, не зважаючи на майже повне спрацювання детергентних присадок, олива має ще певний залишковий ресурс нейтралізаційних властивостей. Навпаки, нейтралізаційна здатність оливи ОК спочатку вичерпується значно повільніше. Але з часом настає різке прискорення цього процесу.

Очевидно, що відмінність динаміки кислотно-основних характеристик під час експлуатації олив ОК і ОКМ зумовлюється особливостями окисно-нейтралізаційних процесів у них. Величини L_{O-HClO_4} і $L_{HClO_4}-L_{HClO_4}$ (L_{O^-} – лужність оливи до випробування) характеризують утворення відповідно сильних і слабких нейтралізованих кислот як продуктів реакцій окиснення та нейтралізації [5]. Вирахувані на основі наведених на рис. 1 результатів значення цих величин залежно від пробігу автомобіля, проілюстровані кривими на рис. 2. З нього випливає, що швидкість накопичення всіх нейтралізованих кислот значно вища в оливі ОКМ. До того ж, тут переважно утворюються сильні кислоти і вже на початку експлуатації оливи. Навпаки, внаслідок спрацювання оливи ОК спостерігається переважне утворення слабких кислот. Сильні кислоти утворюються в разі вичерпуванні ресурсу оливи.

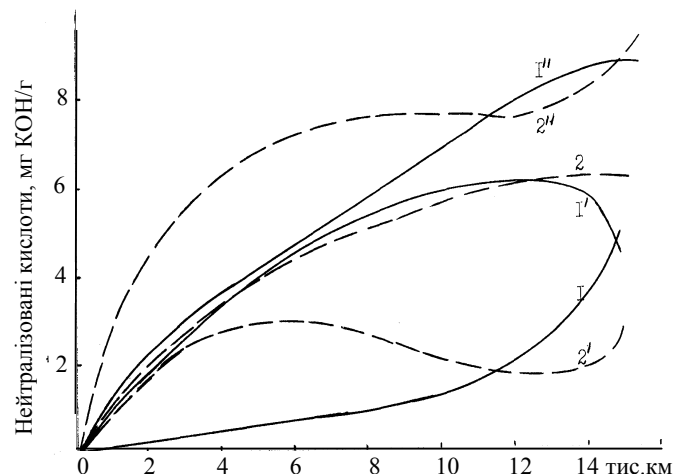


Рис. 2. Динаміка накопичення нейтралізованих кислот в моторних оливах в процесі експлуатаційних випробувань на ВАЗ 2107: 1, 1' – ОК; 2, 2', 2'' – ОКМ; 1, 2 – сильних кислот; 1', 2' – слабких кислот; 1'', 2'' – всіх кислот

Причиною спрацювання лужності оливи ОК за описаним законом (рис. 1, 1') є взаємодія між цим детергентом і дитіофосфатом цинку [6]. Аналогічно з метою визначення ролі магнієвого детергенту в окисно-нейтралізаційних процесах модельної оливи, що містить надлужні сульфонати кальцію і магнію, оцінювали взаємний вплив присадок композиції на зміну її кислотно-основних характеристик на стенді ДК НАМИ при 473К (ГОСТ 11063). Результати наведено на рис. 4. Очевидно, що діалкілдитіофосфати цинку і алкенілсукциніміди в присутності магнієвого детергенту не виявляють відчутного впливу на динаміку нейтралізаційних властивостей оливи.

Осмометричні (310К) та ІЧ-спектральні дослідження свідчать про те, що сульфонати не взаємодіють з дитіофосфатами цинку [7]. Проте як нейтральні, так і

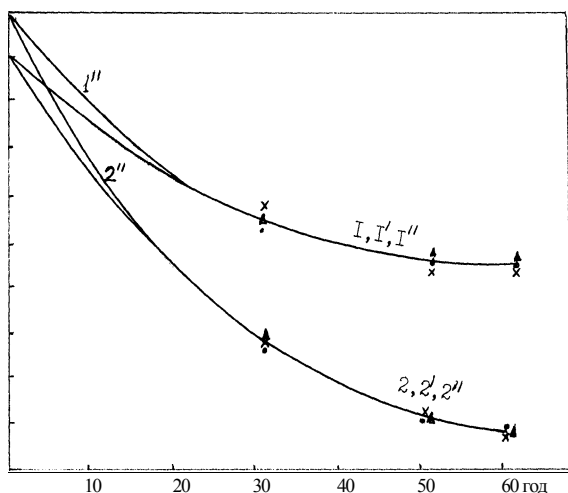


Рис. 3. Зміна трибологічних характеристик моторних олів в процесі експлуатаційних випробувань на ВАЗ 2107 (машина тертя FA LEX): 1 - ОКМ; 2 - ОК

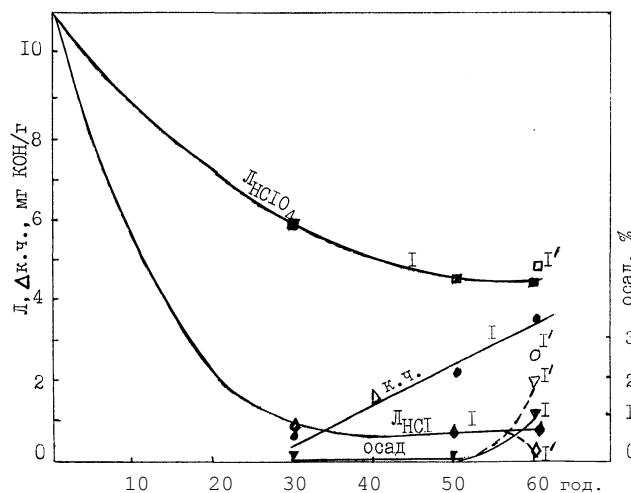


Рис. 4. Вплив взаємодії між присадками на кислотно-основні характеристики легованої нафтово-синтетичної оливи при випробуванні в ДК НАМИ (473К): 1 – кальційовий і магнійовий детергенти (Са = 0,33 %, Mg = 0,26 %); 2 – суміш кальційового і магнійового детергентів з ЦДДФ (Са = 0,33 %, Mg = 0,26 %, Zn = 0,10 %), 1'' – суміш кальційового і магнійового детергентів з ЦДДФ та сукцинімідною присадкою (Са = 0,33 %, Mg = 0,26 %, Zn = 0,10 %, N = 0,07 %)

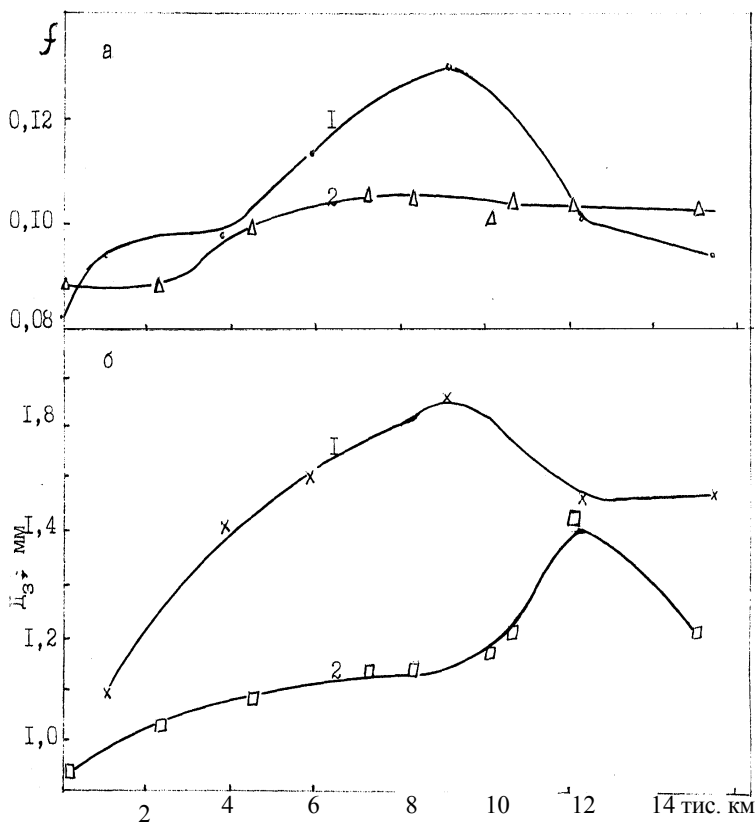


Рис. 5. Зміна кислотно-основних характеристик моторної оливи (ОКМ) при випробуванні на стенді ДК НАМИ (473К): 1 – без азотної кислоти; 2 – в присутності азотної кислоти (в кількості, яка забезпечує приріст азоту в оливі на 0,1 %).

надлужні сульфонати кальцію при 423 К стримують розклад дитіофосфатів металів [8], що вказує на наявність такої взаємодії. Підтвердженням тому є також результати наших досліджень щодо впливу алкілдитіофосфату цинку на втрату надлужним сульфонатом кальцію лужності під час нагрівання в ДК НАМИ при 473 К [6]. Відсутність такого впливу у разі надлужного сульфонату магнію в аналогічних умовах, можливо, пов'язана з особливостями міцелярної структури цього сульфонату [9].

Зазначимо, що залежності, наведені на рис. 4, відповідають таким при експлуатаційних випробуваннях оливи ОКМ (рис. 1, 2, 2'). Хіба що на кривій спрацьовування детергентних присадок (L_{HCl}) у лабораторних умовах відсутня точка перегину, після якої спостерігається різке падіння L_{HCl} . Цей факт логічно пояснити особливостями умов у двигуні, наприклад впливом оксидів азоту. Результати лабораторних випробувань оливи ОКМ у присутності азотної кислоти підтверджують таке припущення (рис. 5). Як бачимо, загалом ці результати корелюють з експлуатаційними випробуваннями оливи (рис. 1, 2, 2').

Отже, причиною особливого перебігу окисно-нейтралізаційних процесів при експлуатації оливи, левованої пакетом, до складу якого разом з кальційовими входять і магнійові сульфонати, власне, є магнійовий детергент. Беручи до уваги очевидну проокисну дію сульфонатних присадок [10], бачимо, що сульфонати магнію більше, ніж кальцію, знижують стійкість оливи до окиснення.

Аналізуючи зміну експлуатаційних характеристик оливи у двигуні, простежуємо причинно-наслідковий зв'язок між ступенем окиснення оливи (накопичення у ній нейтралізованих кислот) та динамікою погіршення її трибологічних та антикорозійних властивостей (пор. рис. 2 з рис. 3 і табл. 3). Максимальному утворенню нейтралізованих кислот, в першу чергу сильних, відповідає різке підсилення спрацьовувально-корозійних процесів¹, які найінтенсивніші для оливи, що містить магній, тобто для ОКМ. До того ж під час експлуатації значно погіршуються антифрикційні (рис. 4, а) та протизадирні властивості цієї оливи.

Таблиця 3 Протиокисні властивості базових оливи

Олива	ДК НАМИ, 473К, 50 год	
	Осад, %	Δ к.ч., мг КОН/г
ОК	0,7	2,0
ОКМ	0,8	2,0

¹Екстремальний характер кривих зношування пояснюють коагуляцією на поверхні металу дисперсної фази продуктів старіння [11].

Так, через 4–5 тис. км пробігу автомобіля олива ОКМ на машині тертя FALEX спричинює схоплювання металу ($v_3 = 26,7\text{--}50 \text{ c}^{-1}$), а наприкінці випробування – і його зварювання ($v_3 = 36,7 \text{ c}^{-1}$). Цього не спостерігаємо з ОК. Зауважимо, що обидві оливи до випробування в двигуні мали близькі трибологічні характеристики (табл. 4). Ці оливи розрізняються за характером досягнення стану фактично повної втрати експлуатаційних властивостей, який визначений на основі зміни їхніх кислотно-основних характеристик. Про вичерпування ресурсу ОК можна судити за початком різкого падіння її нейтралізаційної здатності (точка перегину на кривій L_{HClO_4} – тривалість випробування), що супроводжується інтенсифікацією утворення сильних нейтралізованих кислот [5]. Нейтралізаційна здатність оливи ОКМ не може слугувати показником вичерпування експлуатаційного ресурсу оливи, бо при спрацьовуванні досягає постійної величини. Тому про втрату нею експлуатаційних властивостей може свідчити описаний в літературі [12] початок екстремального спрацьовування детергентних присадок (точка перегину на кривій L_{HCl} – тривалість випробування), що свідчить про інтенсивне накопичення нейтралізованих слабких кислот.

Таблиця 4. Трибологічні характеристики моторних оливи до експлуатаційних випробувань

Олива	FALEX (1,7 – 61,7 c^{-1})						ЧМТ, 196 Н, 293К	
	f_{\min}	f_{\max}	$v_{к, \text{c}^{-1}}^*$	$f_{сх}^*$	$v_{3, \text{c}^{-1}}^*$	$D_{3, \text{мм}}$	$D_{3, \text{мм}}$	
ОК	0,056	0,090	-	-	-	0,45	0,43	
ОКМ	0,061	0,083	-	-	-	0,43	0,39	

*у межах частоти обертання 1,7 – 61,7 c^{-1} схоплювання та зварювання не відбувались.

В обох випадках точки перегину на кривих втрати лужності збігаються з початком інтенсивного приросту азоту в оливі. Цілком імовірно, що вони, каталізуючи окисні процеси [13,14], тим самим прискорюють руйнування присадок. Отже, олива, що містить магній у порівнянні з оливою, виготовленою з використанням тільки кальційових детергентів, під час експлуатації швидше та більшою мірою погіршує свої протиокисні, протикорозійні щодо свинцю та трибологічні характеристики, але довше зберігає ресурс нейтралізаційної здатності

Література

1. Мишуніна І.І., Романютина Л.В., Мысак Н.П. и др., *Химия и технология топлив и масел*, 1981, (8), 52.
2. Фиалковский Р.В., Мишуніна І.І., Романютина Л.В. и др., *Там же*, 1981, (3), 37.
3. Мишуніна І.І., Романютина Л.В., Фиалковский Р.В. и др., *Там же*, 1982, (7), 33.
4. Лурье Ю.Ю., *Аналитическая химия промышленных сточных вод*, Москва, Химия, 1984.
5. Ярмолюк Б., Береза Л., Антонов В. та ін., *Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості, Тез. доп. другої наук.-техн. конф.*, Львів, 1999, 224.
6. Ярмолюк Б.М., Антонов В.М., Береза Л.І. та ін. *Нафт. і газ. пром-сть*, 1999, (4), 57.
7. Inoue K., Watanabe H., *ASLE Transactions*, 1983, **26** (2), 189.
8. Yamada Y., Igarashi J., Inoue K., *Lubg. Eng.*, 1992, **48** (6), 511.
9. Лашхи В.Л., Фукс И.Г., Боренко Л.В., *Успехи коллоидной химии*, Под ред. И.В. Петрянова-Соколова, Ташкент, ФАН, 1987, 289.
10. Ваха J., Žuži V., Kiričenkova S., *Ropa a Uhlie*, 1983, **25** (5), 271.
11. Шор Г.И., Лашхи В.Л., Ваванов Л.А. и др., *Химия и технология топлив и масел*, 1992, (10), 13.
12. Гергель У., *Доп. на міжнар. наук.-техн. конф.*, Бердянськ, 1997.
13. Gardner L., *Canadian Spectroscopy*, 1966, 98
14. Johnson M.D., Korcek S., Rokosz M.J., *Lubg. Scien.*, 1994, **6** (3), 247.

Надійшла до редакції 14 серпня 2000 р.

Особенности срабатываемости моторного масла, содержащего магний

Б.М. Ярмолюк, Л.И. Береза, В.М. Антонов, О.А. Мишук

*Украинский НИИ нефтеперерабатывающей промышленности "МАСМА",
Украина, 03680 Киев 142, просп. Академика Палладина, 46; факс: (044) 444-02-64*

Сопоставляются результаты эксплуатационных испытаний двух близких по функциональным свойствам моторных масел на автомобиле ВАЗ 2107 в условиях городских поездок. Испытуемые масла различались природой содержащихся в них щелочно-земельных металлов — активных компонентов зольных детергентных присадок, использованных при легировании масел: одно — только кальций, а второе — кальций и магний. Рассматривается роль этих элементов в окислительно-нейтрализационных, коррозионных и трибологических процессах, присущих эксплуатируемому маслу.

Wear peculiarity of engine oils containing magnesium

B.M. Yarmolyuk, L. Bereza, V.M. Antonov, O.O. Mishchuk

*Ukrainian Scientific Research Institute of Petrochemical Industry
UkrNDINP "MASMA", 46, Academician Palladin Ave., Kyiv 142, 03680, Ukraine*

The comparable test results of two similar performance motor oils with different nature of alkaline earth metals content have been investigated. As active components derived from the ash detergent additives used the first formulated oil contained only calcium ions and the second one — both calcium and magnesium. Influence of the above mentioned metals on oxidative, neutralizing, corrosive and tribological processes taking place in tested oils have been analyzed.