

## Изследване противоизносните свойства на титанов тетраолеат като модификатор на триенето

Пламен Кангалов, Митко Николов, Тодор Деликостов, Митко Стоянов

**Synthesis of titanium tetraoleate and investigation of its anti-wear performance as a friction modifier:** Titanium tetraoleate has been synthesised in order to investigate its properties as a friction modifier. The anti-wear performance of titanium tetraoleate has been tested on a 4-ball machine. Mixtures of 0.25, 0.5 and 1 % titanium tetraoleate in mineral motor oil SAE 30 and in synthetic motor oil SAE 5W40 have been prepared. The best results have been obtained at the formulations with modifier concentration of 1 %. It has been established that modifier influence is higher in motor oil SAE 30 (around 15 %) while in the synthetic oil SAE 5W40 the effect is lower – around 10 %.

**Keywords:** friction modifier, titanium tetraoleate, anti-wear performance, motor oil, 4-ball machine.

### ВЪВЕДЕНИЕ

Растящите технико-производствени изисквания към двигателите с вътрешно горене и други индустриални машини ги поставят в обичайни работни режими при високи нива на механични, топлинни и химични натоварвания. Смазочната среда като неотменима част от машината съществено влияе върху параметрите на триенето и износването ѝ.

Ефикасен метод за повишаване качеството на смазочните материали в последните години е те да се легира със специални органични вещества, наречени модификатори на триенето [1]. Прибавени в малки количества към гориво-смазочните материали (ГСМ), те спомагат да се намали коефициентът на триене, а с това се създават технически условия едновременно да се намалат износването, разходът на гориво и количеството на замърсяващите продукти в околната среда. Съществено условие за постигането на този комплексен ефект е модификаторите да не съдържат или да имат ниско съдържание на сяра и фосфор.

За намаляване на коефициента на триене в широк диапазон от функционални триещи се двойки и режими на натоварване за модификатори на триенето се използват органометални съединения като меден, магнезиев и други соли на висшите мастни киселини [2]. За тази цел са изследвани медни и цинкови олеати [3]. В [4] се предлага състав на смазочното масло, съдържащо титанов олеат, магнезиев сулфонат в комбинация с молибденов дитиокарбамат. С използването на металоорганичен модификатор в лицето на титанов тетраолеат, поотделно или в комбинация е възможно да се намали концентрацията на цинков диалкилдитиофосфат в пакета добавки. По този начин ще се постигне намаляване съдържанието на сяра и фосфор в смазочната композиция при запазване на общата ѝ антифрикционна характеристика и удължаване живота на катализаторните уредби. Синтезът на титанов тетраолеат е описан в [5].

Цел на тази работа е да се установят противоизносните свойства на титанов тетраолеат с оглед да се прецени пригодността му като модификатор на триене в смазочни масла от минерален и синтетичен произход.

### МЕТОДИКА НА ИЗСЛЕДВАНЕ

Като изходни суровини за получаването на  $Ti(O)_4$  са използвани олеинова киселина и титанов изопропоксид. За тази цел в тригърлена облодънна колба, снабдена с апарат на Дин и Старк, термометър и капиляра за продухване с инертен газ – азот, беше дозирана 122 g олеинова киселина. Към киселината на малки порции се прибавят 30,5 g титанов изопропоксид при непрекъснато разклащане на колбата. След прибавяне на последната доза от титановия изопропоксид реакционните продукти се загряват до 140-145 °C при непрекъснато барбутиране в сместа на инертен газ в продължение на един час. Водният кондензат се отделя в наставката на Дин и

Старк. Началото на отделянето му започва при температура около 130-140 °С. За края на реакцията се съди по количеството на кондензата и достигането на постоянно киселино число. Следва вакуум-дестилация на продукта в инертна среда. Процесът се прекратява, когато се получи продукт с желан кинематичен вискозитет при 100 °С – примерно от 7-8 mm<sup>2</sup>/s. Накрая полученият продукт се филтрува на горещо.

Титановият тетраолеат е червена течност, с киселино число 0,04 mgKOH/g, кинематичен вискозитет 7.8 mm<sup>2</sup>/s при 100°C, разтворим в минерално масло при стайна температура, съвместим с другите присадки.

Противоизносните свойства на така синтезирия титанов олеат са изследвани на четирисачмена машина, съгласно БДС 9787:1987. За тази цел бяха използвани два вида маслени основи: моторно масло M10D<sub>2</sub>/E<sub>1</sub> по БДС 14362-87 (SAE 30), което е на минерална основа и синтетично масло на база поли-олефини SAE 5W40 API SL/CF. Бяха приготвени 1%, 0,5% и 0,25%-тни разтвори на Ti(OI)<sub>4</sub> в масло M10D<sub>2</sub>/E<sub>1</sub> и в синтетично масло SAE 5W40.

Като критерий за оценяване на противоизносните свойства се използва размера на средния диаметър (d<sub>CP</sub>) на белезите от износване върху сачмите, които се получават след едночасово и четиричасово изпитване. Като база за сравнение са използвани свежи моторни масла от посочените марки и класове без модификатор.

### АНАЛИЗ НА РЕЗУЛТАТИТЕ

Данни за средния диаметър на белезите от износване с различна продължителност на опитите с двата вида моторни масла с приложен товар (P<sub>o</sub>) = 400N са представени в таблици 1 и 2.

В таблица 1 са показани данни от опитите с минерално масло M10D<sub>2</sub>/E<sub>1</sub> с различно количество модификатор Ti(OI)<sub>4</sub> при различна продължителност на опитите. Анализът на данните показва, че най-добри резултати се получават при концентрация на модификатора 1% както при 60min, така и при 240min. С намаляване съдържанието на модификатора, d<sub>CP</sub> се увеличава. При по продължителните опити от 240 min d<sub>CP</sub> се увеличава минимално в сравнение с тези, проведени за 60min.

Таблица 1

*Зависимост на d<sub>CP</sub> на петното от износване по БДС 9787:1987 от времето на изпитване и концентрацията на модификатора Ti(OI)<sub>4</sub> в минерално масло M10D<sub>2</sub>/E<sub>1</sub>*

d <sub>CP</sub> на износване в зависимост от продължителността на опита	Концентрация на модификатора в маслото, %			
	0	1	0,5	0,25
d <sub>CP</sub> , mm за 60 min	0,62	0,50	0,60	0,60
d <sub>CP</sub> , mm за 240 min	0,63	0,55	0,60	0,61

Тъй като в практиката, особено в новите конструкции двигатели с вътрешно горене, се използват синтетични смазочни масла на база поли-олефини, практически интерес представляваше да се изследва влиянието на Ti(OI)<sub>4</sub> върху противоизносните им свойства. Резултатите от изследването са представени в таблица 2. И тук по-голямо влияние от въздействие на Ti(OI)<sub>4</sub> се наблюдава при моделната система с най-висока концентрация на модификатора в маслото 1 %. При следващите по-ниски концентрации на модификатора антифрикционният му ефект е близък до най-благоприятния.

При сравнение на резултатите от таблици 1 и 2 се вижда, че противоизносният ефект на модификатора е по-малък за синтетичното масло. Това вероятно се дължи на по-високо легираните синтетични масла с добавки предимно от полярен характер, които се конкурират с модификатора на триене.

Таблица 2

Зависимост на  $d_{CP}$  на петното от износване по БДС 9787:1987 от времето на изпитване и концентрацията на модификатора  $Ti(O)_4$  в синтетично масло SAE 5W40

$d_{CP}$ на износване в зависимост от продължителността на опита	Концентрация на модификатора в маслото, %			
	0	1	0,5	0,25
$d_{CP}$ , mm за 60 min	0,60	0,52	0,55	0,55
$d_{CP}$ , mm за 240 min	0,60	0,55	0,55	0,56

Според J. Booth [6] стандартните органични модификатори намаляват коефициента на триене средно от 0,13 на 0,11 – ефект, който изглежда скромно, но само на пръв поглед. От гледна точка на очакваните икономия на гориво и намаляване замърсяването на околната среда от токсични продукти, с отчитане на многочислеността на потенциалните потребители, този ефект се мултиплицира в значими практически резултати.

Механизмът, по който се проявява антифрикционният ефект на  $Ti(O)_4$ , не е напълно изучен, но може да се направи правдоподобна хипотеза за обяснението му. Молекулите на това химическо съединение са полярни, разположени нормално към повърхността, тясно опаковани, като по този начин образуват мултимолекулни слоеве, свързани помежду си с водородни и Ван дер Ваалсови връзки. С полярната си част те са свързани с повърхността на метала. Външният слой, изграден от неполярната част на молекулите (обикновено въглеродородна верига), е мек и неустойчив на тангенциални напрежения, което позволява да бъде „срязан“ с по-малко усилие. Този ефект при относителното придвижване на детайлите на триещата се двойка се изразява в по-малко механично триене, респективно в по-нисък коефициент на триене [6, 7].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изследвани са противоизносните свойства на титановия тетраолеат в моторни масла на минерална основа M10D<sub>2</sub>/E<sub>1</sub> и на синтетична маслена основа SAE 5W40.
2. От изследваните моделни системи с различно количество модификатор най-добри технически резултати се получават при концентрация на модификатора 1 % спрямо масата на маслената основа.
3. Доказано е положителното влияние на добавки титанов тетраолеат върху противоизносните свойства на моторни масла. Установено е, че антифрикционното му влияние е по-голямо в моторното масло M10D<sub>2</sub>/E<sub>1</sub> (около 15 %), докато в синтетичното масло SAE 5W40 този ефект е по-малък - (около 10 %).

## ЛИТЕРАТУРА

- [1]. D. Kenbeck, T. Butnemann: Lubricants Additives Chemistry and Application; Organic Friction Modification. CRC Press, Taylor Francis Group, London, 2003.
- [2]. Патент Русия № 2186834, 2001.
- [3]. M. Nikolov, N. Gospodinova, D. Pavlov, M. Dimitrov: Tribological Characteristics at Running-in of Repaired Tractor Engines Using Friction Modifiers. Industrial Lubrication and Tribology, 61, 4, (2009).
- [4]. Patent GB 2447554, 2008.
- [5]. Patent EP 1801190 A<sub>1</sub>.
- [6]. J. E. Booth: The Feasibility of Using Electrostatic Charge Condition Monitoring for Lubricant Additive Screening. University of Southampton, School of Engineering Sciences, Doctoral Thesis, 2008.

[7]. L. R. Rudnick: Lubricant Additives: Chemistry and Applications. NY, CRC Press, 2003.

**За контакти:**

Проф. д-р. Пламен Ганчев Кангалов, катедра "Ремонт, надеждност, механизми, машини, логистични и химични технологии", Русенски университет "Ангел Кънчев", E-mail: kangalov@uni-ruse.bg.

Доц. д-р Митко Иванов Николов, катедра "Ремонт, надеждност, механизми, машини, логистични и химични технологии", Русенски университет "Ангел Кънчев", E-mail: mnikolov@uni-ruse.bg.

Доц. д-р. Тодор Николов Деликостов катедра "Ремонт, надеждност, механизми, машини, логистични и химични технологии", Русенски университет "Ангел Кънчев", E-mail: delikostov@uni-ruse.bg.

Доц. д-р. Митко Стоянов Димитров факултет „Техника и технологии“ Ямбол, E-mail: mitko\_1166@mail.bg

**Докладът е рецензиран.**

Докладът е награден с кристалния приз „THE BEST PAPER“.