

SAT-LCR-P-2-CT(R)-09

APPLICATION OF NATURAL ADDITIVES TO METALWORKING FLUIDS BASED ON AQUEOUS EMULSIONS OF VEGETABLE OR MODIFIED VEGETABLE OILS - A REVIEW

Assist. Prof. Vasil Kopchev, PhD

Department of Repairing, Reliability, Mechanisms,

Machines, Logistic and Chemical Technologies,

“Angel Kanchev” Univesity of Ruse

E-mail: vkopchev@uni-ruse.bg

***Abstract:** A large part of metalworking fluids (MWFs) are used in the form of 5-10% aqueous emulsions of lubricating oils. This requires metalworking fluids to have good lubricating properties, good thermo-oxidative stability, low corrosiveness, low toxicity, good viscosity-temperature properties and optimal pH, as well as emulsion stability. Vegetable oils lubricants are bidegradeble but most of conventionally used additives are water and soil pollutants. In this report, possible natural additives that are compatible with MWFs based on vegetable oils and their derivatives are tracked.*

***Keywords:** Metalworking fluids, vegetable oils, eco-friendly lubricant, additives*

ВЪВЕДЕНИЕ

Обработката на метали е неизменна част от съвременната индустрия. Това е свързано с процеси на рязане, формоване, валцуване, струговане, шлифоване и т.н. на металите. При тези операции се генерират значителни количества топлина, стружки, прах. Освен това контактът между повърхността на метала и инструментите за обработка може да се увреди, както повърхността на метала така и да се износи инструментът. За да се намали триенето и температурата при тези процеси, както и да се отстранят страничните продукти от процесите, се ползват различни смазочно-охлаждащи течности (COT). Най-често това са водно-маслени емулсии (3-10% масло/вода) (Brinksmeier E., D. et al., 2015).

Обработката на металите се извършва най-често в условията на гранично триене. Функцията на маслото е да смазва, а на водата да отнема топлината от контактната повърхност (Cholakov, G. 1992).

Използването на COT на база масла от нефтен произход, както и конвенционалните добавки за осигуряване на желаните свойства на COT създава сериозни екологични проблеми и застрашават здравето на хората работещи в тази индустрия (Somashakaraiyah, R., et al., 2016).

Маслата от нефтен произход не са биоразградими. Освен това, добавките често съдържат сяра и фосфор. Това прави неприемливо изхвърлянето им в околната среда. Съответно това изисква тяхното утилизиране, а често пъти това е по-скъпо от самите COT. (Lodhi A.P.S., D. Kumar, 2021).

При работа с металорежещи машини част от COT се изпарява и образува мъгла, която може да причини някои заболявания при операторите на машините (дерматити, асма, алергии, рак) (Brinksmeier E., D. et al., 2015).

Растителните масла и животинските мазнини са възможна алтернатива за маслената компонента на COT. Те са биоразградими и нетоксични, но тяхното директно приложение е ограничено, поради проблеми с термо-окислителната стабилност, нискотемпературните свойства, защитата от корозия и вискозитетен диапазон (Lodhi A.P.S., D. Kumar, 2021).

Тези проблеми се решават до голяма степен чрез химически модификации на тези естествени смазочни материали. Замяна на глицерола в триглицеридите с друг алкохол, както и модификация на въглеродородната верига решават частично тези проблеми

(Cholakov, G. 1992) (Lodhi A.P.S., D. Kumar, 2021). Това обаче не решава проблема с добавките, които често се явяват сериозни замърсители на околната среда.

Целта на този доклад е да проучи възможностите за използване на различни природосъобразни вещества като алтернативни добавки в състава на СОТ.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Маслата, които се използват за направа на СОТ са основно минерални или синтетични масла от нефтен произход, като за получаване на стабилни емулсии с вода се използват различни емулгаторни системи, които представляват амбивалентни молекули с хидрофилна и хидрофобна част. Те се явяват като посредник между неполярните масла и полярните молекули на водата.

Класификацията на СОТ става въз основа на различни критерии, но съгласно DIN 51385 се делят на СОТ на база маслена и водна основа (емулсии) (Фиг.1). Освен това, в състава на СОТ влизат и други компоненти, свързани с разтваряне и отмиване на стружки и прах, както и инхибитори на корозията, вискозитетни, антиокислителни добавки и др. (Brinksmeier E., D. et al., 2015)



Фиг.1 Класификация на СОТ според състава (Brinksmeier E., D. et al, 2015)

Особено важна част в състава на СОТ заемат и различните видове добавки, които допринасят до голяма степен за качествата и възможностите за приложение на съответните СОТ. В таблица 1 са показани някои от основните добавки, които се ползват за легиране на СОТ, както и техните функции (Cholakov, G. 1992) (Dhal, S.; et al., 2023)

Таблица 1 Добавки използвани за СОТ (Afonso, I.S., et al., 2023) (John J., M. Bhattacharya, P. C Raynor, 2004)

Добавка	Субстанции	Функции
Антиоксиданти	Ароматни амини, органични сулфиди, цинков диалкилдитиофосфат	Предотвратяват окислението на базовото масло при високи температури и го стабилизират при съхранение
Противоизносни добавки	Естери на фосфорната киселина, цинков диалкилдитиофосфат	Адсорбира се на повърхността на метала и намалява триенето и износването
Биоциди	Фенолни производни, субстанции освобождаващи формалдехид, изотиазолини	Предотвратяват развитието на микроорганизми
Емулгатори	Анионни сулфонати, калиеви сапуни, алкиламинови сапуни, нейонни мастни алкохоли	Образуване и стабилизиране на емулсии
ЕР-добавки	Хлорапарафини, серни естери, естери на фосфорната киселина, полисулфиди	Адсорбират се върху повърхността на метала и намаляват триенето и износването при високи температури и наляганя
Антипенни добавки	Силиконови полимери, трибутил фосфат	Предотвратява образуването на пяна и разрушава въздушните мехурчета
Модификатори на триенето	Моноолеат на глицерина, естествени мазнини, синтетични естери	Намалява триенето и износването, подобрява адхезията на смазочния филм
Инхибитори на корозията	Хетероциклени съединения, диамини, триарилфосфит	Образуват филм върху повърхността на метала и го предпазват от корозия

Използването на растителни масла и животински мазнини, естествени или модифицирани, е възможна алтернатива за базовите масла в СОТ, които са основната компонента (Lodhi A.P.S., D. Kumar, 2021). Това обаче не решава проблема с добавките. Част от тях, като на пример модификаторите на триене, могат да бъдат на база естествени продукти (монолеати, естествени мазнини), но други са токсични и замърсяват природата.

Емулгатори

Водно-маслени емулсии съдържат в състава си емулгатори. Емулгаторите служат за подпомагане смесването на маслената и водната фази и стабилизират получените емулсии, като не позволяват отделянето на двете фази.

Традиционните емулгатори на база сулфонати и алкиламинови сапуни замърсяват околната среда (Wickramasinghe K.C., et al., 2020) Като съвременни емулгатори се ползват полиоксиетилен (20) сорбитан монопалмитат (Tween 40, 60), полиоксиетилен (40) сорбитан тетраолеат (Nikkol) и етоксилан естер на олеиновата киселина (Eccoterge 200), представляват природосъобразна алтернатива за емулгатори на СОТ. Като естествен натурален емулгатор е използвана и акациева гума в система от соево масло и вода ((Lodhi A.P.S., D. Kumar, 2021). Като ПАВ и емулгатор на СОТ на база растителни масла и техните

производни, могат да се използват и алкилполиглицозиди, които са получени от царевични или пшенични зърна и картофи, мастни алкохоли от палмово или кокосово масло, соев лецитин, сорбитанови естери от царевично или маслиново масло, естери на захарозата от захарно цвекло или тръстика, естери на тартаровата киселина от грозде или царевица (Gryglewicz S., W. Piechocki, G. Gryglewicz, (2003) (Adler, D. Et al., 2006) (Guilbot J, Kerverde S, Milius A et al 2013) (Rudnick, L.R. (Ed.), 2009) (Xu, Q.; Nakajima, M.; Liu, Z.; Shiina, T., (2011).

Антиоксиданти

Антиоксидантите се добавят в СОТ, за да предотвратят окислението на компонентите и да удължат срока на годност на течността. Освен това предотвратяват образуването на утайки и лакове върху съдовете и металорежещите инструменти. При използване на растителни масла в СОТ антиоксидантите са особено важни за стабилността на маслата, поради повишената склонност на тези масла към окисление.

Традиционните антиоксиданти са: ароматни амини, органични сулфиди, цинков диалкилдитиофосфат. Те са токсични както за околната среда така и за работещите с металорежещите машини (Afonso, I.S., et al., 2023)

Естествените антиоксиданти, които присъстват в растителните масла са токоферолите. Те присъстват в редица масла като слънчогледово, соево и др. (Xu, Q.; Nakajima, M.; Liu, Z.; Shiina, T., 2011).

Противоизносни добавки и EP -добавки

При металообработващите машини контактът между метала и повърхността на инструмента е неизбежен, но наличието на противоизносни добавки редуцира износването на инструмента и подобрява качеството на обработваната метална повърхност.

EP –добавките действат подобно на противоизносните добавки, но осигуряват допълнителна защита при високи температури и налягане.

Традиционните противоизносни добавки са: естери на фосфорната киселина, цинков диалкилдитиофосфат и др., а като EP-добавки се използват: хлорпарафини, серни естери, естери на фосфорната киселина, полисулфиди. Те се адсорбират върху повърхността на инструмента и намаляват триенето.

Растителните масла са естествени лубрикатори, с много добри смазочни свойства и адхезия. Естери на растителни масла, рициново масло притежават и качества на EP-добавки (Dhal, S.; et al., 2023) (Teng, Y.; et al., 2020). (Xu, Q.; Nakajima, M.; Liu, Z.; Shiina, T., 2011),

Инхибитори на корозия

Една от функциите на маслата в СОТ е да редуцира корозията на металообработващите машини. Още повече, че голяма част от СОТ са водно-маслени емулсии. Инхибиторите на корозия създават плътен филм върху повърхността на метала, който **не допуска** контакт между водните молекули и повърхността на метала, който да индуцира процес на електрохимична корозия.

Традиционните инхибитори на корозия са: хетероциклени съединения, диамини, триарилфосфит. Това са бионеразградими съединения, което налага търсене на природосъобразна алтернатива.

Като естествени инхибитори на корозията могат да бъдат използвани: аминокиселини, получавани от растителни суровини (царевица, соя, пшеница) и техни производни (Ваугуатов, S. G., 2020), лигнин от дървесни частици, олеинова киселина от растителни масла, мастни киселини от талово масло (иглолистна дървесина).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение може да се каже, че съвременните тенденции за замяна на минералните масла и нефтопродукти с естествени биоразградими в много области от промишлеността, може да се приложи и за разработката на нови природосъобразни СОТ, които да се утилизират лесно след приключване на работния им цикъл и да не са токсични за работещите в тази

индустрия. Този преход е възможен, но изисква задълбочени изследвания както на възможностите за приложение на растителните и животинките мазнини като базови масла, така и върху ефективността и приложимостта на различни добавки. Много често този процес е свързан и с допълнителни модификации на естествените суровини. При това те запазват своите предимства, а именно биоразградимост и нетоксичност, но придобиват качества, които се изискват от съответните приложения. Съществен остава и проблемът с цената на тези продукти, но балансът между цена на продукта и крайна себестойност на използването на съответните СОТ, включващо и тяхната утилизация и здравословни рискове, може да подпомогне по широкото приложение на тези продукти.

REFERENCES

- Adler, D. & Hii, W. & Dassisti, Michele & Sutherland, John. (2006). Examining the role of cutting fluids in machining and efforts to address associated environmental/health concerns. *Machining Science and Technology*, 10, Pages 23-58.
- Afonso, I.S.; Nobrega, G.; Lima, R.; Gomes, J.R.; Ribeiro, J.E.,(2023), Conventional and Recent Advances of Vegetable Oils as Metalworking Fluids (MWFs): A Review. *Lubricants*, 11, 160.
- Bayryamov, S. G., (2020). Synthesis of glycine esters/amides as potential biodegradable engine oil additives. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy. JCTM*, Vol. 55, Issue 6, 2020, pp. 2026-2029, SCOPUS-SJR index: 0.331.
- Brinksmeier E., D. Meyer, A.G. Huesmann-Cordes, C. Herrmann, (2015) Metalworking fluids-Mechanisms and performance, *CIRP Annals*, Volume 64, Issue 2, Pages 605-628
- Cholakov, G. (1992). Lubricating properties of grinding fluids: Comparison of fluids in surface grinding experiments. *Lubrication Engineering*. 48. 155 - 163.
- Dhal, S.; Alhamidi, A.; Al-Zahrani, S.M.; Anis, A.; Pal, K., (2023), The Influence of Emulsifiers on the Physicochemical Behavior of SoyWax/Rice Bran Oil-Based Oleogels and Their Application in Nutraceutical Delivery. *Gels* 2023,9, 47
- Gryglewicz S., W. Piechocki, G. Gryglewicz, (2003) Preparation of polyol esters based on vegetable and animal fats, *Bioresource Technology* 87, pp 35-39
- Guilbot J, Kerverdo S, Milius A et al (2013) Life cycle assessment of surfactants: the case of analkyl polyglucoside used as a self emulsifier in cosmetics. *Green Chem* 15:3337
- Guo, S.; Li, C.; Zhang, Y.; Wang, Y.; Li, B.; Yang, M.; Zhang, X.; Liu, G., (2017) Experimental Evaluation of the Lubrication Performance of Mixtures of Castor Oil with Other Vegetable Oils in MQL Grinding of Nickel-Based Alloy. *J. Clean. Prod.*, 140, 1060–1076
- Hwang. H., A. Adhvaryu, and S. Z. Erhan, (2003) Preparation and Properties of Lubricant Basestocks from Epoxidized Soybean Oil and 2-Ethylhexanol, *JAOCs*, Vol. 80, no. 8, pp 811-815
- John J., M. Bhattacharya, P. C Raynor, (2004), Emulsions containing vegetable oils for cutting fluid application, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 237, Issues 1-3, Pages 141-150
- Lodhi A.P.S., D. Kumar (2021), Natural emulsifier assisted lubricity of the colloidal system: Effect of natural emulsifier concentration, *Journal of Molecular Liquids*, Volume 340, 116900
- Lodhi A.P.S., D. Kumar, (2021), Natural ingredients based environmental friendly metalworking fluid with superior lubricity, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 613, 126071
- Macario, A.; Giordano, G.; Onida, B.; Cocina, D.; Tagarelli, A.; Giuffrè, A.M., (2010), Biodiesel Production Process by Homogeneous/Heterogeneous Catalytic System Using an Acid-Base Catalyst. *Appl. Catal. A Gen.* 2010, 378, 160-168.
- Rudnick, L.R. (Ed.). (2009). *Lubricant Additives: Chemistry and Applications*, Second Edition (2nd ed.). CRC Press
- Shashidhara Y.M, S.R. Jayaram, (2010), Vegetable oils as a potential cutting fluid—An evolution, *Tribology International*, Volume 43, Issues 5–6, Pages 1073-1081

Somashekaraiah, R., et al. (2016), Eco-Friendly, Non-Toxic Cutting Fluid for Sustainable Manufacturing and Machining Processes. *Tribology Online*, 2016. 11(5): p. 556-567.

Teng, Y.; Stewart, S.G.; Hai, Y.W.; Li, X.; Banwell, M.G.; Lan, P., (2020). Sucrose fatty acid esters: Synthesis, emulsifying capacities biological activities and structure-property profiles. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 2020,61, 3297–3317

Wickramasinghe K.C., Hiroyuki Sasahara, Erween Abd Rahim, G.I.P. Perera, (2020), Green Metalworking Fluids for sustainable machining applications: A review, *Journal of Cleaner Production*, Volume 257

Xu, Q.; Nakajima, M.; Liu, Z.; Shiina, T., (2011), Soybean-based surfactants and their applications. In *Soybean-Applications and Technology*; IntechOpen: London, UK, 2011; pp. 341–364