

Autori:

Margarita Kharsan, Alla Furman, Boris Mikšić, Cortec Corporation , Minnesota USA
Ivan Rogan Cortecros d.o.o. Zagreb

HLAPLJIVI INHIBITORI KOROZIJE U MAZIVIMA

Sažetak

Uvođenje hlapljivih inhibitora korozije (VCI) u proizvode za podmazivanje daje tim proizvodima brojne prednosti. Kada se takvom proizvodu doda hlapljivi inhibitor korozije, podmazivanje će stroju omogućiti zaštitu i dok je stroj uskladišten, te kada je stroj u primjeni u konkretnom radnom okruženju, i to bez trošenja dodatnog vremena i novca za promjenu maziva. Pravilno odabrana kombinacija hlapljivih inhibitora korozije i maziva produžuje vijek trajanja stroja i svodi oštećenja od korozije na najmanju moguću mjeru. Zahtjevi kojih se pri dodavanju hlapljivih inhibitora korozije u maziva treba pridržavati variraju ovisno o uvjetima njihove primjene. Ti su proizvodi obično termostabilni, ne napadaju obojene metale pri visokim temperaturama, niti utječu na fizikalno kemijska svojstva maziva.

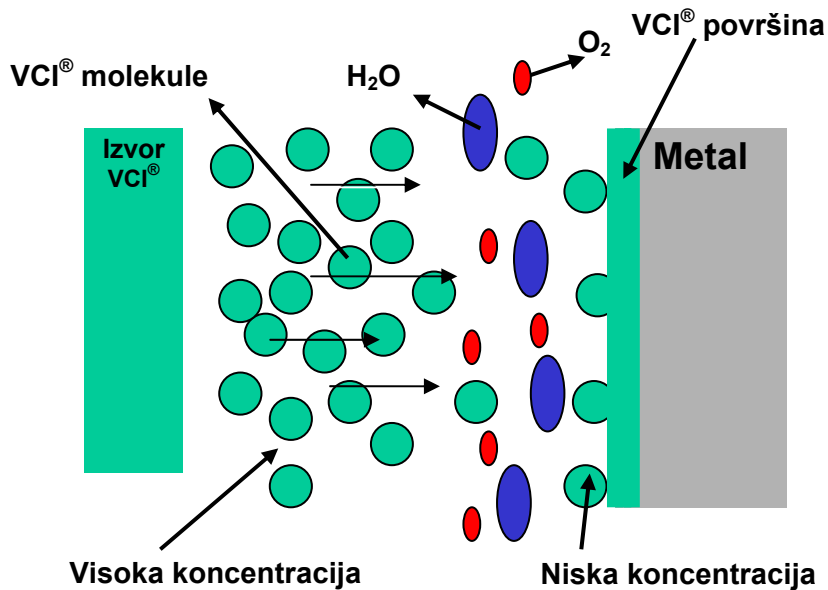
U radu su prikazana dva proizvoda za podmazivanje koji sadrže hlapljive inhibitore korozije.

UVOD

Hlapljivi inhibitori korozije su organski spojevi koji imaju nizak tlak zasićene pare pod atmosferskim uvjetima i inhibiraju koroziju apsorpcijom na površinu metala. Oni mijenjaju kinetiku elektrokemijske reakcije. Najučinkovitiji su oni čiji se tlak pare kreće u rasponu od 10^{-5} – 10^{-7} mm Hg [1-3,4]. Pomoću difuzije prolaze kroz plinsku fazu i apsorbiraju se na metalnu površinu u gustoći od nekoliko monoslojeva i na taj način stvaraju zaštitu od korozije. (Slika 1)

Obično hlapljivi inhibitori korozije formiraju hidrofoban zaštitni sloj na metalu. Utvrđeno je da su najučinkovitiji oni inhibitori čije se molekule sastoje od amino i kiselinskih dijelova. Glavna zadaća maziva je da smanji trenje između dvije površine prilikom njihovog kontakta [5]. Maziva smanjuju trošenje, štede energiju pogonske opreme. Razlika između sredstava za sprječavanje korozije na metalnim dijelovima i strojevima tijekom skladištenja i kada su izvan uporabe te hlapljivih inhibitora korozije u uljima koja se koriste tijekom rada stroja jest u tome da inhibitor ne bi trebao negativno utjecati na radna svojstva maziva.

Slika 1: Difuzija molekula hlapljivog inhibitora korozije



Općenito, maziva na osnovi ugljikovodika pružaju zaštitu metalnih dijelova na koje se nanose, ali često ne u dovoljnoj mjeri [6]. S druge strane, radni uvjeti podmazanih metalnih dijelova mogu biti takvi da uzrokuju različita mehanička oštećenja. Na primjer, zategnute kablove može uništiti napetosna korozija (SCC-stress corrosion cracking) [4], a istodobno strojevi su također podložni korozivnom trošenju [7,8,9,10]. Korozivno trošenje koje je uzrokovano kemijskom reakcijom uklanja materijal s površine. Dijelovi površine se u tom slučaju jednostavno uklanjaju. Voda i nusprodukti izgaranja su katalizatori kemijskog djelovanja. Visoke radne temperature motora obično utječu na izgaranje većine vode i goriva u motoru. Međutim, u uvjetima niske radne temperature to nije slučaj. Voda koja ostane u motoru može sadržavati korozivne nusprodukte koji formiraju kisele spojeve. Na primjer, sva dizelska goriva, kada izgaraju, ostavljaju malu količinu sumpora. Ta mala količina sumpora u kombinaciji s vodom u dizelovom motoru može reagirati formirajući sumpornu kiselinu koja uzrokuje korozivno trošenje motora [9]. Utvrđeno je da su oštećenja prstenova i stublina klipova motora uzrokovani korozivnim i mehaničkim trošenjima. Također, odnos između korozivnog i mehaničkog trošenja nije točno utvrđen, ali je generalno prihvaćen odnos 4:1 između ove dvije vrste trošenja [10]. Životni vijek motora ovisi o korozivnom trošenju prstena klipova, stublina i ležaja koljenastog vratila. Testovi pokazuju da na korozivno trošenje

motora ne utječe viskoznost ulja za podmazivanje nego kvaliteta aditiva koji se dodaju.

Neke tvrtke smatraju da bi alkalnost u uljima (TBN) trebala spriječiti korozivno trošenje uzrokovano procesom izgaranja. Većina maziva sadrži dodatke za koroziju i oksidacijske inhibitore koji djeluju na različite načine [8]. Oksidacijski inhibitori sprječavaju formiranje korozivnih kiselina. Drugi inhibitori:

- a) uklanjaju vodu i elektrolite s metalne površine i djeluju kao istiskivači vode,
- b) potiču emulgiranje slobodne vode,
- c) kemijski pasiviziraju metalne površine [8,7,4].

Kondenzacija i/ili kontaminacija vodom je poseban problem tijekom dužih razdoblja mirovanja, kad se površine kontinuirano ne oplakuju uljem. Zbog toga je dodavanje inhibitora korozije u maziva ulja presudno kako bi se formirao zaštitni ostatni sloj na površini metala [6,7]. Sve ovo potvrđuje važnost inhibitora korozije u sprječavanju korozivnog trošenja. Također jedna od glavnih prednosti dodavanja inhibitora korozije u maziva jest u tome što se eliminira potreba nanošenja konzervirajućeg zaštitnog sloja na površine metala kada se stroj ili oprema priprema za duže razdoblje skladištenja. S tim u vezi također nema potrebe za uklanjanjem konzervirajućeg sloja kada se stroj ili oprema ponovno stavlja u uporabu [7]. Ako se hlapljivih inhibitora korozije koriste u ovu svrhu, tada će maziva štiti ne samo dijelove metala prekrivene uljem već i okolne površine [12]. Hlapljivi inhibitori korozije po svojoj kemijskoj prirodi štite metale od kombiniranog učinka korozije i mehaničkog trošenja. Utvrđeno je da hlapljivi inhibitori korozije štite nehrđajući čelik od lomljivosti zbog djelovanja vodika.[1,-3].

Korozivno-mehanička destrukcija započinje lokalnom korozijom, na primjer, rupičasta ili intergranularna korozija. Na takvim mjestima koncentrira se mehanička napetost i razvija mikropukotinu. Mikropukotina se ponaša kao vrlo učinkovita elektrokemijska ćelija: zbog niskog stupnja prozračnosti i nedostatka zaštitnih oksida, ulaz u mikropukotinu djeluje kao učinkovita anoda. Istodobno zidovi mikropukotine i okolna područja djeluju kao katoda. Razvoj pukotine je samoubrzavajući proces lokalne korozije praćen porastom mehaničke napetosti na ulazu u pukotinu. Hlapljivi inhibitori korozije zbog bipolarnosti privlače oboje: pozitivne i negativne električne naboje na površini metala. Kada hlapljivi inhibitor korozije prekrije korozivno područje mehaničke pukotine, tada formira zaštitni sloj i na katodnim i na anodnim površinama. Ovo djelovanje hlapljivih inhibitora smanjuje razliku u elektrokemijskom potencijalu galvanskih ćelija i sprječava razvoj korozije mehaničkih pukotina [4,-13].

Hlapljivi inhibitori korozije mogu se dodati u različita maziva, uključujući i maziva na osnovi biljnih ulja. Ne djeluju negativno na radna svojstva maziva i pružaju visoki stupanj zaštite od korozije [14]. Ovo ispitivanje će potvrditi da hlapljivi inhibitori korozije pružaju djelotvornu zaštitu od korozije ne samo tijekom skladištenja i razdoblja kada stroj/oprema nije u radu već i tijekom rada stroja/opreme.

Eksperimentalni dio i rezultati

I. Dodavanje hlapljivih inhibitora korozije u mast na osnovi teflona

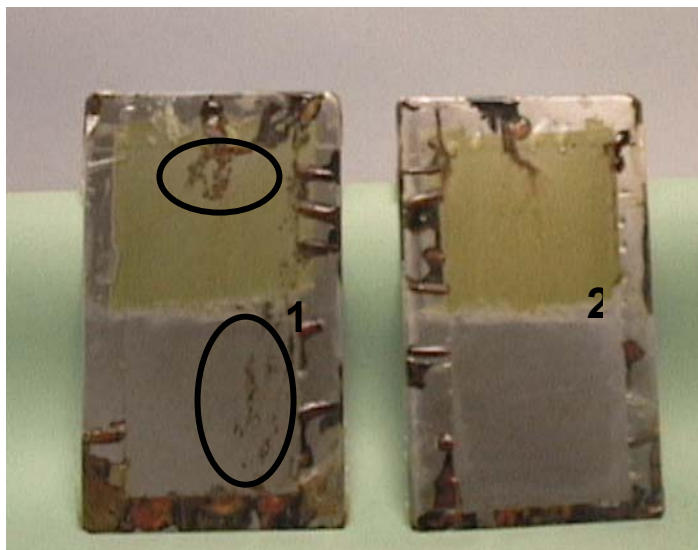
Osnovno mazivo sastoji se od hidrotretiranog teškog destilata, organskog poliurea ugušivača i teflon (accrolube), inhibitora korozije sastavljenog od kontaktnog sulfonata i hlapljivog inhibitora korozije na osnovi aminokarboksilata. Hlapljivi inhibitor korozije dodan je ovoj masti u koncentraciji 5 % po težini. Dobivena maziva mast je nanosena na čiste nekorodirane pločice od ugljičnog čelika u debljini sloja od 175-200 µm.

Zaštita od korozije se ispitala u skladu s ASTM B 117 u slanoj komori. Uvjeti u komori su sljedeći: kontinuirani sprej 5 %-tne otopine natrijevog klorida pri temperaturi od 35 °C. Svojstva hlapljivih inhibitora su testirana na sljedeći način: 50-ml elektrolita koji sadrže 1 % natrijevog klorida i 1 % amonijevog sulfata u deioniziranoj vodi naliveni su u 3,785 litarske (1 galon) posude. Dvije pločice (jedna bez premaza i druga s premazom masti) pričvršćene su na poklopce, limenke su zatvorene i stavljane u komoru s ciklusima u skladu sa standardnom F-12 test procedurom. Pločice su podvrgnute provjeri nakon 8 dana (vidi rezultate u tablici 1 i sliku 2). Kao što možemo vidjeti, hlapljivi inhibitor korozije ne samo da teflonskoj masti daje svojstva hlapljivih inhibitora već i poboljšava zaštitu od klorida.

Tablica 1: Rezultati laboratorijskog ispitivanja teflonske mazive masti

| Materijal | ASTM B-117 (Slana komora) Vrijeme prije pojave korozije (dani) | F-12 Modificirano Prisutnost korozije na nezaštićenoj etalon-pločici |
|---|---|--|
| 5 % hlapljivi inhibitor korozije + 95 % teflonska mast | > 14 | Nema korozije |
| Teflonska mast bez inhibitora | 9 | Korozija |
| Kontrolna pločica-etalon | < 1 sat | Korozija |

Slika 2: ASTM B 117 Rezultati testa u slanoj komori



1. Teflonska mast bez inhibitora (područje razvoja korozivnog djelovanja označeno je kružićima)

2. Teflonska mast s 5% hlapljivog inhibitora korozije

II. Dodavanje hlapljivih inhibitora korozije u motorno ulje

Sljedeće testiranje napravljeno je s motornim uljima visokih performanci gradacije 10W-30 i 15W-40. Laboratorijski test je napravljen u svrhu ocjene utjecaja inhibitora korozije na motorna ulja. To uključuje metode ocjene zaštite od elektrokemijske korozije: utjecaj visoke temperature na koroziju obojenih metala; oksidaciju i druga fizikalno-kemijska svojstva ulja.

Test kompatibilnosti. Jedan od zahtjeva koje je inhibitor korozije morao ispuniti jest da ne uzrokuje separaciju, taloženje ili promjenu viskoznosti u originalnom ulju.

Tijekom testa kompatibilnosti uzorci ulja s dodanim inhibitorom korozije podvrgnuti su temperaturnim ciklusima u trajanju od 8 sati na 80 °C i 16 sati na -5 °C za tri ciklusa. Nakon toga uzorci su podvrgnuti pregledu da bi se utvrdilo ima li vidljivih promjena te su 200 dana ostavljeni u ambijentalnim uvjetima.

ASTM D 1748 test korozije u vlažnoj komori. Za ovaj test etalon-pločice od ugljičnog čelika i bakra pjeskarene i očišćene metanolom, te uronjene u uzorke motornih ulja. Potom su etalon-pločice nakon 20 sati stavljene u vlažnu komoru, te su dnevno pregledavane radi utvrđivanja da li ima vidljivih znakova korozije.

ASTM D 130 Test korozije na bakru (Copper Strip Tarnish Test) izveden je skladu sa standardnom procedurom na 80°-95 °C u trajanju od 96 sati.

Ispitivanje antikorozijskih svojstava ulja za podmazivanje motora (The Ball Rust Test - BRT) Pripremljena je sljedeća kiselna mješavina:

| Materijal | Težina, g |
|-------------------|-----------------|
| Octena kiselina | 6,646 |
| HBr | 4,892 |
| HCl | 103,232 |
| Deionizirana voda | Napunjeno do 1l |

Za ovaj test uzorak ulja i kisele mješavine su pomiješani u omjeru 5:1. BRT test izveden je u ravnoj staklenoj zdjeli koja je stavljena na vruću metalnu ploču. Pločice su oprane u metanolu, osušene na zraku i uronjene u 350 ml mješavine, okretane na 300 okretaja u minuti uz protok zraka od 40 cm³/min. Temperatura tijekom testa je bila 70 °C, trajanje 48 sati. Tijekom svakog dana testiranja dodano je u 8,30 sati 25 ml kisele otopine, a u 16,30 sati 50 ml kisele otopine. U skladu s kriterijem prihvatljivosti testa na pločicama ne smije biti korozije nakon 18 sati (tablica 2).

Tablica 2: Rezultati laboratorijskog ispitivanja motornog ulja

| Materijal | Vlažna komora ASTM D 1748 | | Korozija na bakru ASTM D130 | BRT* 18 h/48 h | Cummins Bench Test Bakar promjena boje |
|---|------------------------------|-------|--------------------------------|-----------------------|---|
| | Ugljič. čelik | Bakar | | | |
| SAE 10W-30 | 6 | 5 | 1b | Prihvatljivo/korozija | 2c |
| SAE 10W-30 + 2 % hlapljivi inhibitor korozije | >21 | >10 | 1b | Nema korozije | 2c |
| SAE 15W-40 | 4 | 6 | 1b | Prihvatljivo/korozija | 2c |
| SAE 15W-40 + 2 % hlapljivi inhibitor korozije | >21 | >10 | 1b | Nema korozije | 2c |

* SAE 10W-30 i SAE 15W-40 omogućuju zaštitu ugljičnog čelika i nakon 18 sati prema BRT testu, ali nedostaje zaštita nakon 48 sati u istim uvjetima.

** Primijenjene analize ulja: ICP (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) za određivanje sadržaja metala, % krutih čestica i vode, oksidacije, TBN i TAN (total Base and Acid Numbers), provedeno je u CTC Analytical Services Laboratory.

Testiranje korozivnosti ulja za podmazivanje dizelovih motora na visokim temperaturama (Cummins High Temperature Corrosion Bench Test)

I. 100 ml ulja stavljeno je u cijev za testiranje. Glicerinska kupka koristila se zbog održavanja temperature tijekom testa na 125°C-130°C. Pločice su oprane u metanolu, osušene na zraku i uronjene u ulje za testiranje. Protok zraka kroz ulje od 5 l/min postignut je pomoću uronjenog raspršivača napravljenog od odgovarajućeg stakla. Zahtjevi za ulje u skladu s ovim testom su:

1. Nakon testa bakrena etalon-pločica ne smije izgubiti na težini i kada se vizualno ocjenjuje prema metodi ASTM D 130, ne smije promijeniti boju više od dopuštenog (3. stupanj).

2. Povećanje koncentracije metala u ulju nakon testa ne smije prijeći utvrđenu osnovnu granicu: za bakar 20 ppm, za olovo 120 ppm.

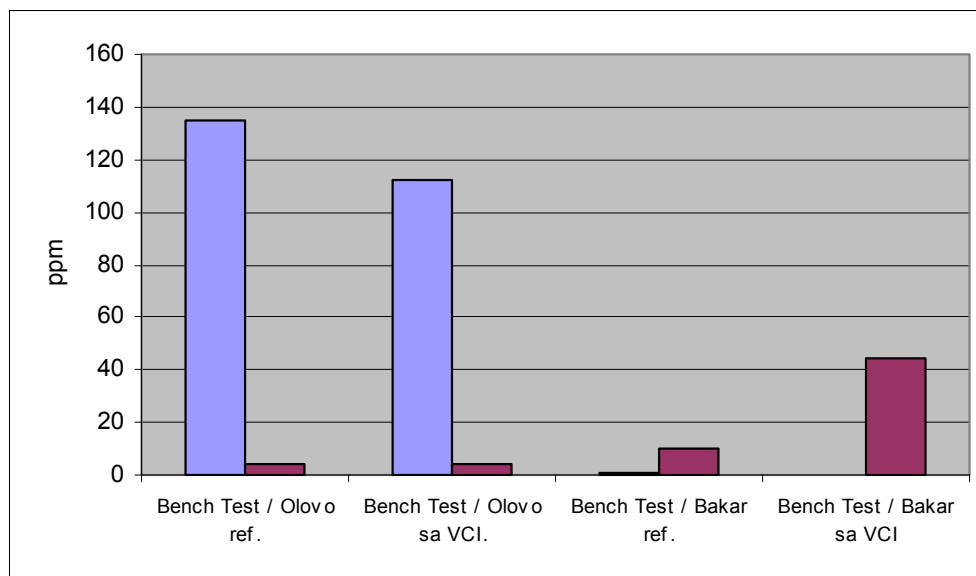
II. Bakrene, olovne i ugljičnog čelika etalon -pločice oprane su metanolom, osušene na zraku i uronjene u uzorak ulja. Test je napravljen na 135 °C i trajao je 7 dana. Zahtjevi su isti kao i za Cummins High Temperature Corrosion Bench Test.

Laboratorijski test je pokazao da neki aditivi koji su vrlo učinkoviti u sprječavanju elektrokemijske korozije uzrokuju visokotemperaturnu koroziju bakra i olova i ubrzavaju oksidaciju motornog ulja. Namjera da se ovi negativni efekti potisnu dodavanjem antioksidanata ili antikorozijskih aditiva nije dovela do značajnih poboljšanja. Između testiranih aditiva za ovu svrhu bili su: aditivi na osnovi triazola, ditiofosfata, molibdena te antioksidanti na osnovi difenilamina i butil-para-krezola i njihove kombinacije.

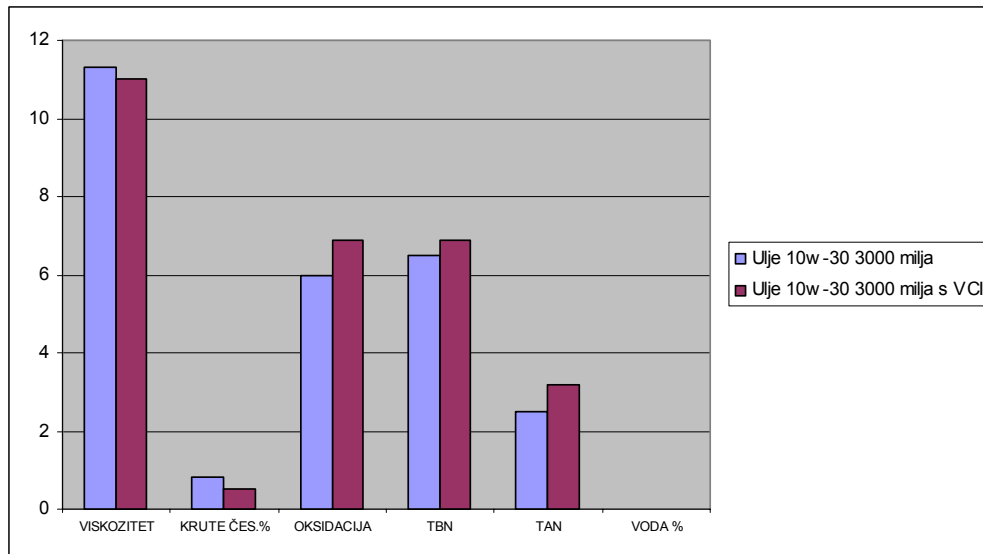
Na kraju, utvrđeno je da kombinacija sulfonata i aminokarboksilata u koncentraciji od 2 % težinski pruža izvrsnu zaštitu od elektrokemijske korozije i ne uzrokuje negativne efekte na visokotemperaturnoj koroziji obojenih metala i oksidacijskoj stabilnosti motornih ulja (tablica 2, slika 3).

Motorno ulje gradacije 10W-30 s 2 % aditiva koji sadrži hlapljive inhibitore korozije testirano je 1999. u Ford Lincoln Intercontinental s benzinskim V-8 motorom. Utvrđeno je da je dodani inhibitor korozije smanjio sadržaj bakra i željeza i nije pokazao nikakve negativne efekte na kemijske i fizikalne parametre (slike 4 i 5).

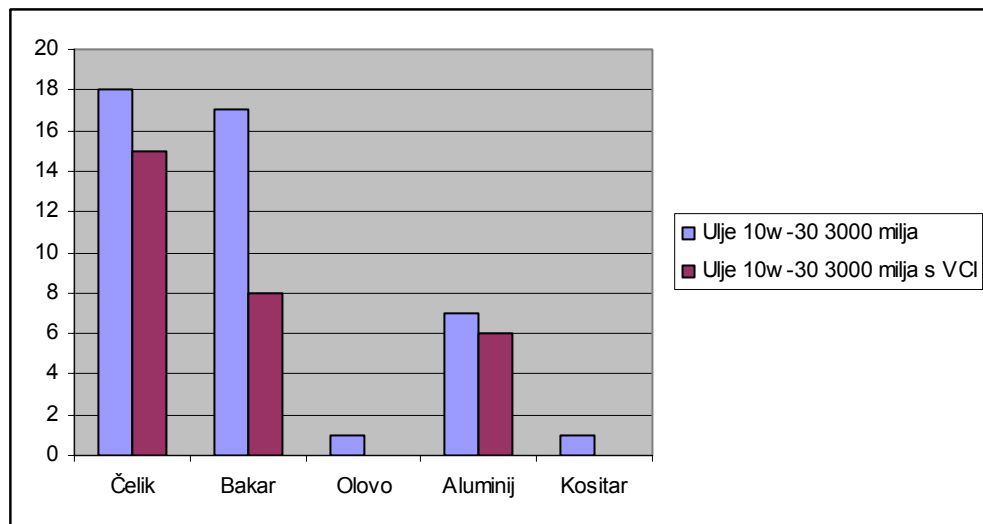
Slika 3: Bench Corrosion Test - Olovo i bakar sa i bez VCI



Slika 4: Analiza fizikalnih parametara ulja nakon 3000 milja



Slika 5: ICP Analize - 3000 milja



Rezultati u ppm

ZAKLJUČAK

1. Hlapljivi inhibitori korozije u kombinaciji s kontakt inhibitorom dodani u teflonsku mazivu mast pružaju izvrsnu zaštitu od utjecaja slane atmosfere, a također štite od korozije metalne površine u neposrednoj blizini koje su u kontaktu s mazivom mašću.
2. Aditivi koji sadrže kontakt i hlapljive inhibitore korozije dodani motornom ulju pružaju izvrsnu zaštitu od atmosferske korozije tijekom skladištenja i prijevoza, eliminiraju zamjenu ulja koje se stavlja u motor kako bi ga štitilo od korozije u razdoblju mirovanja s motornim uljem kada se stroj ponovno vraća u uporabu, sprječavaju koroziju uzrokovanu agresivnim kondenzatima i smanjuju korozivno trošenje.