

УДК 665.7.038.5

DOI 10.52928/2070-1616-2025-52-2-93-97

ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ УЛЬТРАЗВУКОМ СУЛЬФОНАТНЫХ И ФЕНАТНЫХ ПРИСАДОК НА АНТИКОРРОЗИОННУЮ АКТИВНОСТЬ И УСТОЙЧИВОСТЬ К ОБРАЗОВАНИЮ ОСАДКА ПАКЕТА ПРИСАДОК К СМАЗОЧНЫМ МАСЛАМ

Г. АННАЕВORCID <https://orcid.org/0009-0002-9872-0788>

(Полоцкий государственный университет имени Евфросинии Полоцкой)

Рассмотрено влияние ультразвуковой обработки сульфонатных и фенатных присадок на антикоррозионную активность и устойчивость к образованию осадка пакетов присадок к смазочным маслам. Исследованы образцы пакетов с различным составом и технологией смешивания, включая обработку высокощелочного сульфоната кальция и фената кальция ультразвуковыми колебаниями частотой 20–30 кГц. Установлено, что применение ультразвука с удельной энергией до 500 Дж/см³ позволяет увеличить антикоррозионную активность пакета присадок в 2,8 раза без негативного влияния на склонность к осадкообразованию и окислительную стабильность. Изменение электродного потенциала металлов подтверждает улучшение защитных свойств обработанных пакетов. Результаты открывают перспективы для повышения эффективности присадочных систем в смазочных материалах двигателей внутреннего сгорания.

Ключевые слова: ультразвуковая обработка, сульфонатные присадки, фенатные присадки, пакеты присадок, антикоррозионная активность, осадкообразование, смазочные масла, электродный потенциал.

Введение. Современные пакеты присадок к смазочным маслам представляют собой многокомпонентные системы, включающие базовые масла (минеральные или синтетические), моюще-диспергирующие агенты, антиоксиданты, противоизносные и антикоррозионные добавки, модификаторы трения и депрессорные присадки. Каждый компонент выполняет специфическую функцию: моющие присадки предотвращают образование лаковых отложений, антиоксиданты замедляют окисление масла, а противоизносные агенты снижают механический износ трущихся поверхностей. Критическим фактором, определяющим стабильность и эффективность пакета, является не только состав, но и технология его приготовления, включая последовательность смешивания компонентов и методы их предварительной модификации [1].

Антикоррозионные свойства пакетов присадок преимущественно обеспечиваются сульфонатами кальция, которые формируют на поверхности металла защитные слои за счет физической адсорбции, образования коллоидных пленок и химического взаимодействия с субстратом. Исследования демонстрируют, что нейтральные сульфонаты (щелочное число 10–30 мг КОН/г) проявляют более высокую ингибирующую активность по сравнению со сверхосновными аналогами (щелочное число 300–400 мг КОН/г), что связано с их способностью образовывать плотные адсорбционные слои без избыточного выделения карбонатных частиц. Однако введение нейтральных сульфонатов в состав пакетов не решает проблему седиментации, обусловленную присутствием в высокощелочных присадках (фенатах и сульфонатах кальция) ассоциатов карбоната кальция (CaCO₃) размером 5–50 нм. Увеличение дисперсности этих частиц до 1–5 нм за счет ультразвуковой обработки может стать ключевым решением для повышения стабильности пакетов¹ [2–4].

Одной из основных причин осадкообразования в пакетах присадок является коагуляция карбонатных наночастиц, возникающих в процессе карбонатирования высокощелочных компонентов. Фазовые превращения CaCO₃ (аморфная → ватерит → арагонит → кальцит) сопровождаются ростом кристаллов до микрометрового диапазона, что резко повышает склонность к седиментации. Традиционные методы стабилизации, такие как введение диспергаторов или оптимизация pH среды, часто приводят к снижению антикоррозионной активности из-за конкурентной адсорбции добавок на поверхности металла. Альтернативным подходом является применение ультразвуковой обработки, которая индуцирует кавитацию, разрушающую крупные ассоциаты и обеспечивающую монодисперсное распределение частиц. Экспериментально доказано, что снижение размера карбонатных частиц с 200 нм до 20 нм увеличивает активную поверхность сульфонатов на 40%, что потенциально усиливает их защитные свойства.

Цель работы – исследовать влияние ультразвуковой обработки высокощелочных сульфонатных и фенатных присадок на антикоррозионную активность и устойчивость к образованию осадка пакета присадок к смазочным маслам, а также оценить перспективы повышения их эффективности.

Основная часть. В качестве объектов исследования использованы следующие образцы пакетов присадок:

– образец № 1. Пакет присадок, полученный путем последовательного смешивания при 70 °С в течение 1 ч с маслом-разбавителем SN-150 высокощелочного фената кальция, полиалкенилсукцинимидом и диалкил-

¹ EP 0875502 B1. Смазочная композиция. Оpubл. 04.11.1998.

дитиофосфата цинка – первая порция. Последовательного смешивания при 70 °С в течение 1 ч с маслом-разбавителем SN-150 высокощелочного сульфоната кальция и беззольного фенольного антиоксиданта – вторая порция. Смешивания первой и второй порции при 70 °С в течение 1 ч;

– образец № 2. Пакет присадок, полученный путем последовательного смешивания при 70 °С в течение 1 ч с маслом-разбавителем SN-150 высокощелочного фената кальция, полиалкенилсукцинимид, диалкилдитиофосфата цинка, беззольного фенольного антиоксиданта и высокощелочного сульфоната кальция;

– образец № 3. Пакет присадок, полученный путем последовательного смешивания при 70 °С в течение 1 ч с маслом-разбавителем SN-150 высокощелочного фената кальция, полиалкенилсукцинимид, диалкилдитиофосфата цинка, беззольного фенольного антиоксиданта, высокощелочного сульфоната кальция и нейтрального сульфоната кальция.

При получении образцов были использованы одинаковые присадки с идентичным массовым содержанием в пакете присадок. В состав образца № 3 дополнительно введен нейтральный сульфат кальция при массовом отношении высокощелочного и нейтрального сульфата кальция 2,5 к 1.

Антикоррозионная активность образцов оценивалась по ГОСТ 9.054-75 (метод 4) с определением показателя коррозии K в г/м². Устойчивость пакетов к осадкообразованию исследовалась согласно требованиям ГОСТ 33114-2021. Изменение электродного потенциала металлов в коррозионной среде контролировалось по методике, описанной в [5]. Индукционный период окисления пакетов присадок определялся по ASTM D6186 при температуре 210 °С и давлении кислорода 3,5 МПа.

Результаты оценки антикоррозионной активности и устойчивости к образованию осадка представлены в таблице 1.

Таблица 1. – Изменение антикоррозионной активности пакетов присадок

Образец	Показатель коррозии, г/м ²
№ 1	4,7
№ 2	4,0
№ 3	3,4

Наилучшая антикоррозионная активность по показателю коррозии K отмечена у образца № 3, в который нейтральный сульфат кальция вводился последним.

Для подтверждения эффективности применения ультразвуковой обработки были приготовлены пакеты присадок, аналогичные образцу № 3, в которых ультразвуковой обработке были подвергнуты высокощелочной сульфат кальция и/или высокощелочной фенат кальция. Предложенный способ характеризуется примерами.

Пакет присадок, аналогичный образцу № 3, был дополнительно подвергнут обработке высокощелочного сульфата кальция ультразвуковыми колебаниями с частотой 20–30 кГц. Для этого применялся ультразвуковой дезинтегратор типа VCH-130 РВ или другой аппарат, обеспечивающий необходимый диапазон частот. Обработка проводилась непосредственно перед введением сульфата в состав пакета присадок.

Влияние величины удельной энергии ультразвуковых колебаний, переданной высокощелочному сульфату кальция, на антикоррозионную активность пакета присадок оценивалось по показателю коррозии K (г/м²) согласно ГОСТ 9.054-75 (метод 4). Полученные данные представлены на рисунке 1.



Рисунок 1. – Влияние величины удельной энергии ультразвуковых колебаний, переданной высокощелочному сульфату на антикоррозионную активность пакета присадок

Как видно из рисунка 1 ($y = -0,2457x + 3,1267$, $R^2 = 0,2785$), при увеличении удельной энергии ультразвуковой обработки высокощелочного сульфата кальция защитные свойства пакета присадок повышаются, достигая максимума при величине энергии около 500 Дж/см³. При дальнейшем увеличении удельной энергии

наблюдается снижение антикоррозионной активности, что может быть связано с изменением структуры присадки и деградацией активных компонентов.

Пакет присадок, аналогичный образцу № 3, дополнительно подвергался ультразвуковой обработке не только высокощелочного сульфоната кальция, но и высокощелочного фената кальция при частоте колебаний 20–30 кГц. Влияние удельной энергии ультразвуковых колебаний, переданных обоим компонентам, на антикоррозионную активность пакета присадок представлено в таблице 2.

Таблица 2. – Влияние величины удельной энергии ультразвуковых колебаний переданных высокощелочному сульфонату кальция и фенату кальция на антикоррозионную активность пакета присадок

Удельная энергия ультразвуковых колебаний переданных сульфонату кальция / фенату кальция, Дж/см ³	0	95,0/ 68,7	238,7/ 152,6	357,2/ 428,0	601,5/ 687,7	816,7/ 897,0
Показатель коррозии, г/м ²	3,4	2,9	2,6	1,4	2,0	2,7

Применение ультразвуковых колебаний с частотой 20–30 кГц и удельной энергией не более 500 Дж/см³ к высокощелочному сульфонату кальция и/или высокощелочному фенату кальция с последующим введением обработанных компонентов в минеральное базовое масло при непрерывном механическом перемешивании вместе с необработанными компонентами позволяет увеличить антикоррозионную активность пакета присадок к смазочным маслам в 2,8 раза. При этом ультразвуковая обработка не оказывает существенного влияния на склонность пакета к образованию осадка и не снижает его окислительную стабильность.

Изменение электродного потенциала металлов в коррозионной среде оценивалось по методике [5]. Элементный состав использованных в работе стальных пластинок, определенный методом оптико-эмиссионной спектроскопии (SPECTROPORT), следующий, % масс.: железо – 99,1; углерод – 0,156; сера – 0,0242; никель – 0,011; алюминий – 0,004; кобальт – 0,0102; медь – 0,0091; титан – 0,0022; прочие примеси – 0,6833. Результаты представлены на рисунке 2.

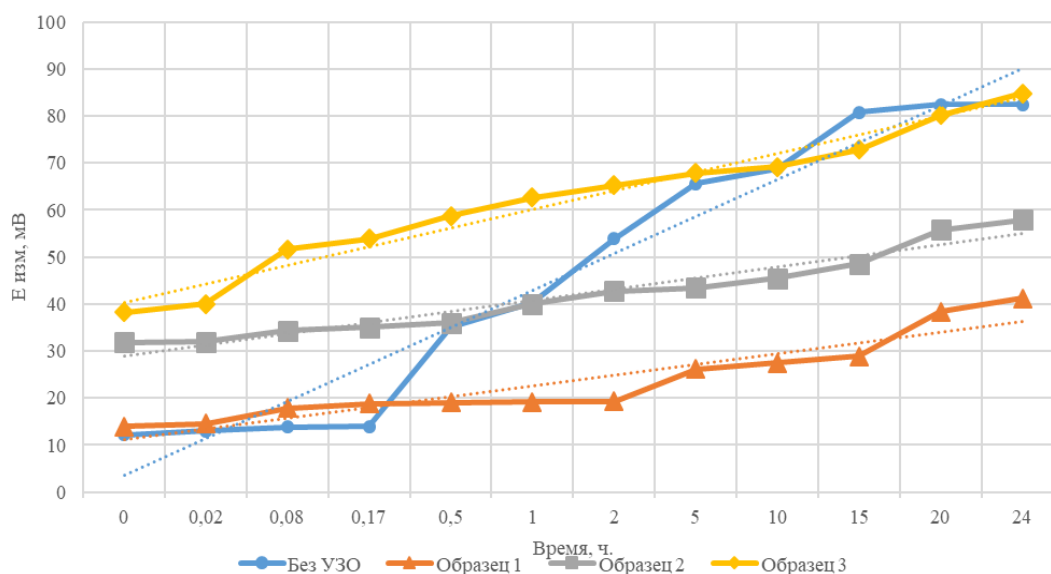


Рисунок 2. – Влияние удельной энергии ультразвуковой обработки сульфонатной присадки на изменение электродных потенциалов пакета присадок

Анализ полученных данных свидетельствует о существенных различиях в поведении исследуемых пакетов присадок. Наиболее низкие значения электродного потенциала на протяжении всего периода наблюдения демонстрирует образец № 1 ($y_2 = 2,299x + 8,7652$, $R^2 = 0,8687$), что указывает на его минимальную антикоррозионную активность. Кривые для образцов без УЗО ($y_1 = 7,8493x - 4,1621$, $R^2 = 0,9512$) и № 2 характеризуются умеренным ростом потенциала, при этом образец № 2 ($y_3 = 2,3689x + 26,544$, $R^2 = 0,9433$) стабильно превосходит образец № 1 по защитным свойствам, что согласуется с результатами, полученными при введении нейтрального сульфоната кальция.

Наибольшие значения электродного потенциала в течение всего времени испытания наблюдаются у образца № 3 ($y_4 = 3,9507x + 36,445$, $R^2 = 0,9695$), подвергнутого ультразвуковой обработке высокощелочного сульфоната кальция и фената кальция. Уже на начальных стадиях (0,02–0,5 ч) потенциал образца № 3 превышает показатели других образцов, а к концу испытания (24 ч) достигает максимальных значений, свидетельствуя

о формировании наиболее эффективной защитной пленки на поверхности металла. Для образца без УЗО также отмечается значительный рост потенциала после 1 ч экспозиции, что может быть связано с особенностями последовательности смешивания компонентов.

Полученные результаты однозначно свидетельствуют, что наибольшее снижение электрохимической коррозии стали наблюдается при обработке ультразвуком фенолятной присадки. При обработке сульфонатной присадки ультразвуком электрохимическая коррозия тоже снижается, но в меньшей степени. Однако при одновременной обработке ультразвуком обеих присадок электрохимическая коррозия стали увеличивается.

Результаты измерения электродного потенциала подтверждают, что ультразвуковая обработка высокощелочных компонентов пакета присадок способствует существенному увеличению антикоррозионной активности, что проявляется в более высоких и стабильных значениях электродного потенциала по сравнению с необработанными образцами. Полученные данные коррелируют с результатами оценки коррозионной стойкости по показателю K и подтверждают эффективность предлагаемого метода модификации присадок.

Установлено, что обработка ультразвуком высокощелочных фенолятной и сульфонатной присадок непосредственно перед вводом в пакет присадок не оказывает влияния на окислительную стабильность смазочных масел. По методу ASTM D6186 индукционный период окисления исследуемых образцов пакетов присадок при температуре 210 °С и давлении кислорода 3,5 МПа составляет 15–16 мин.

Результаты устойчивости пакета присадок к осадкообразованию представлены в таблице 3.

Таблица 3. – Устойчивость к осадкообразованию пакетов присадок.

Образец	Осадок, %
№ 1	0,02
№ 2	0,03
№ 3	0,02

Таким образом, полученные значения существенно ниже порогового уровня 0,05%, установленного стандартом, что свидетельствует о высокой коллоидной стабильности исследуемых пакетов присадок. Небольшое различие между образцами не превышает погрешность метода и не оказывает значимого влияния на эксплуатационные характеристики. Эти результаты подтверждают эффективность выбранных составов и технологических режимов приготовления пакетов.

Заключение. Проведенные исследования подтвердили, что ультразвуковая обработка высокощелочного сульфоната кальция и фенолата кальция существенно улучшает антикоррозионные свойства пакетов присадок к смазочным маслам. Оптимальная удельная энергия ультразвуковых колебаний составляет не более 500 Дж/см³, при которой достигается максимальное повышение защитных характеристик без ухудшения стабильности и склонности к осадкообразованию. Измерения электродного потенциала показали формирование более устойчивой и эффективной защитной пленки на поверхности металла при использовании ультразвуковых методов. Все образцы пакета присадок демонстрируют высокую устойчивость к осадкообразованию, что гарантирует сохранение их функциональных свойств и предотвращение образования отложений в смазочных материалах при длительном хранении и эксплуатации. Полученные результаты свидетельствуют о целесообразности внедрения ультразвуковой обработки в технологию производства пакетов присадок для повышения их эксплуатационных свойств и долговечности смазочных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шехтер Ю.Н. Защита металлов от коррозии (ингибиторы, масла и смазки). – М., Л.: Химия, 1964. – 120 с.
2. Богданова Т.И., Шехтер Ю.Н. Ингибированные нефтяные составы для защиты от коррозии. – М.: Химия, 1984. – 248 с.
3. Специальные технологии переработки природных энергоносителей: Производство присадок и пакетов присадок к маслам: учеб.-метод. комплекс / С.В. Покровская, И.В. Бурая, Ю.А. Булавка и др. – Новополоцк: Полоц. гос. ун-т, 2013. – 94 с.
4. Антикоррозионные свойства сульфонатных присадок / Г. Аннаев, А.А. Ермак, Н.А. Советников и др. // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Сер. В, Пром-сть. Приклад. науки. – 2024. – № 1(49). – С. 107–111. DOI 10.52928/2070-1616-2024-49-1-107-111
5. В 225 Защита металлов от коррозии: Практикум / А.Ю. Вахрушев, И.С. Михайлова, Т.Л. Луканина и др. – СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2024. – 52 с.

REFERENCES

1. Shekhter, Yu.N. (1964). *Zashchita metallov ot korrozii (ingibitory, masla i smazki)*. Moscow, Leningrad: Khimiya. (In Russ.).
2. Bogdanova, T.I. & Shekhter, Yu.N. (1984). *Ingibirovannye neftyanye sostavy dlya zashchity ot korrozii*. Moscow: Khimiya. (In Russ.).

3. Pokrovskaya, S.V., Buraya, I.V., Bulavka, Yu.A., Babushkin, M.O. & Zavadskii, A.V. (2013). *Spetsial'nye tekhnologii pererabotki prirodnkh energonositelei: Proizvodstvo prisadok i paketov prisadok k maslam*. Novopolotsk: Polotsk state University. (In Russ.).
4. Annaev, G., Ermak, A.A., Sovetnikov, N.A. & Mammedov, B.M. (2024). Antikorroziionnye svoistva sul'fonatnykh prisadok [Anticorrosive Properties of Sulfonate Additives]. *Vestnik Polotskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya V, Promyshlennost'. Prikladnye nauki [Herald of Polotsk State University. Series B, Industry. Applied Science]*, 1(49), 107–111. DOI 10.52928/2070-1616-2024-49-1-107-111 (In Russ., abstr. in Engl.).
5. Vakhrushev, A.Yu., Lukanina, T.L. & Ardasheva, L.P. (2024). *V 225 Protection of metals from corrosion: Practicum*. Saint Petersburg: VShTE. SPbGUPTD. (In Russ.).

Поступила 30.06.2025

**STUDY OF THE EFFECT OF ULTRASONIC TREATMENT OF SULFONATE AND PHENATE ADDITIVES
ON ANTICORROSIVE ACTIVITY AND RESISTANCE TO SLUDGE FORMATION
OF A PACKAGE OF ADDITIVES TO LUBRICATING OILS**

G. ANNAYEV

(Euphrosyne Polotskaya State University of Polotsk)

In the article the influence of ultrasonic treatment of sulfonate and phenate additives on anticorrosive activity and resistance to sludge formation of additive packages to lubricating oils is considered. Samples of packages with different composition and mixing technology, including treatment of high alkaline calcium sulfonate and calcium phenate by ultrasonic vibrations with frequency of 20-30 kHz have been investigated. It was found that the use of ultrasound with specific energy up to 500 J/cm³ allows increasing the anticorrosive activity of the additive package by 2.8 times without adverse effect on the tendency to precipitation and oxidative stability. The change in the electrode potential of metals confirms the improvement of the protective properties of the treated packages. The results open perspectives for improving the efficiency of additive systems in lubricants of internal combustion engines.

Keywords: *ultrasonic treatment, sulfonate additives, phenate additives, additive packages, anticorrosive activity, precipitation, lubricating oils, electrode potential.*