

## **Keramički premazi u automobilskoj industriji**

Jedan od važnih zadataka automobilske industrije, posebno pojavom novih modela i novih proizvođača na međunarodnom tržištu automobila, jest produljenje vijeka trajanja u eksploataciji svih vitalnih dijelova i smanjenje troškova održavanja. Kod tih razmišljanja je svakako u prvom planu smanjenje trošenja materijala.

Kao jedno od rješenja u koje se u automobilskoj industriji polaže velika nada je keramički premaz vitalnih dijelova koji su podložni trošenju. Tako su obavljeni brojni pokusi na kojima se mekane metalne dijelove, posebno lijevano željezo prevuklo tankim slojem keramičkog premaza. Takvi keramički premazi su u usporedbi s lijevanim željezom pokazali znatno veću otpornost na trošenje, antikorozijsku otpornost, manju toplinsku provodljivost, električku izolaciju i, što je možda najvažnije, veću toplinsku otpornost. Tako obrađene površine pokazale su znatno veću trajnost od do sada uobičajeno korištenih metalnih dijelova.

Na Sveučilištu Dumlupinar u Turskoj ispitivali su aluminijske premaze na osnovi kroma ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), aluminijske ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) i cirkonijske ( $\text{ZrO}_2$ ). Metalni dijelovi prevučeni keramičkim premazima ispitivani su na tvrdoću i trošenje pod stabilnim opterećenjem. Za ta određivanja korišten je standardni laboratorijski test ASTM G 99-90 pin on disk (igla na ploči). Rezultati su pokazali da su keramički premazi na osnovi kroma dali najbolje rezultate. Na osnovi dobivenih rezultata može se predvidjeti da će se mnogim vitalnim dijelovima motora s unutarnjim izgaranjem moći produljiti vijek trajanja. To se odnosi u prvom redu na klipne prstene, cilindre i ventile motora.

Trajnost vitalnih dijelova motora, a prema tome i čitavog motornog sklopa ima i izraziti ekonomski i ekološki značaj. Prosječni automobilski motor je izrađen iz 35 raznih dijelova, od kojih je 13 izrađeno iz lijevanog željeza, što predstavlja oko 37 % motora. Prosječan vijek trajanja ovih dijelova iz lijevanog čelika danas iznosi oko 100000 km. Pretpostavlja se da bi keramičkim premazima vijek trajanja ovih vitalnih dijelova motora mogao biti znatno produljen, posebno zato što su tako obrađeni dijelovi otporniji na trošenje, koroziju i što imaju manju toplinsku provodljivost. Za nanašanje keramičkog premaza na čelik korištene su tehnike brizganja plazmom (plasma-spray).

## **Super jake mineralne kiseline**

U preradi nafte je za rafinaciju bijelih proizvoda i raznih mazivih ulja u početku upotrebljavana sumporna kiselina. Bez uporabe ove kiseline bila je nezamisliva rafinacija. Dodavanjem kiseline u uljne destilate uklanjalo se razne nestabilne spojeve, u prvom redu olefinskog, aromatskog ili asfaltenskog tipa. Sumporna kiselina se vezala uz nezasićene ugljikovodike, kod čega je nastajao talog, tzv. gudron. Taj se talog zbog znatno veće gustoće i netopljivosti u zasićenom dijelu

ugljkovodika taložio na dnu agitatora ili reakcijske posude. Gudron se nije mogao nigdje upotrijebiti pa je najčešće završavao na raznim odlagalištima.

Unapređenjem tehnologije rafinerijske rafinacije uljnih destilata, posebno izgradnjom solventnih ekstrakcija, primjena sumporne kiseline je svedena najprije na vrlo male količine, a ubrzo i posve izbačena. Relativno male količine sumporne kiseline koriste se u kemijskim laboratorijima kao katalizator u pojedinim procesima ili u analitičke svrhe. U pojedinim se slučajevima sumporna kiselina miješa s dušičnom kiselinom, te se pod imenom zlatotopka ili "aqua regia" koristi gdje se ukaže potreba za posebno jakim kiselinom.

Ove dvije mineralne kiseline su se dugo vremena smatrale posebno jakim kiselinama. Još jača od ovih, ali s vrlo specifičnom primjenom, jest fluorovodična kiselina. Sa svim tim jakim mineralnim kiselinama treba vrlo oprezno raditi i koristiti zaštitna sredstva, prvenstveno naočale, gumene rukavice, gumena odijela i čizme. Posebno je opasna i agresivna fluorovodična kiselina, jer ioni fluora mogu lagano prodrijeti kroz ljudsku kožu i burno reagirati s tkivom, te čak dovesti i do smrti.

Međutim, suprotno uvjerenju mnogih, navedene kiseline nisu najjače i ne spadaju u grupu tzv. super kiseline. U istraživanjima na američkim sveučilištima Harvard i California je dokazano da su super jake kiseline smjesa fluorovodične kiseline (HF) i antimonov pentafluorid ( $\text{SbF}_5$ ) i tzv. "magična kiselina", zapravo smjesa fluorovodične kiseline i antimonovog pentafluorida. Ove super jake kiseline mogu dati protone koji se vežu s alkanima sličnim onima koje nalazimo u rafiniranim mineralnim uljima. Te su reakcije pridonijele boljem poznavanju kemijske tehnologije krekiranja i izomerizacije uz prisutnost zeolitnih katalizatora. Za ta otkrića je američki znanstvenik, profesor Olah dobio Nobelovu nagradu za kemiju.

## Univerzalna ili višenamjenska industrijska maziva

U jednom od naših prijašnjih brojeva pisali smo o maloj vjerojatnosti da će se u doglednoj budućnosti moći koristiti jedno mazivo ili tekućina na svim mjestima za podmazivanje u suvremenim putničkim i komercijalnim automobilima.

To isto, možda još i više vrijedi i kod industrijskih mazivih ulja i masti. Uzmemo li npr. samo hidraulička ulja i ulja za obradbu metala, zna se da imaju neke slične karakteristike i zahtjeve a i neke različite. Oba ulja moraju raditi kod viših temperatura jednako učinkovito kao i kod nižih, oba bi trebala biti što dulje u uporabi i imati što nižu cijenu. Međutim, njihova viskoznost je različita, a posebno se razlikuje kemijski sastav i količina specifičnih aditiva koji se dodaju u ta ulja kako bi se poboljšalo pojedine karakteristike i učinkovitost na raznim mjestima primjene. Velika je razlika i u cijeni proizvodnje, odnosno maloprodajnoj cijeni na tržištu. Kada bi se i proizvelo ulje za obradu metala koje bi zadovoljavalo uvjete rada hidrauličkog ulja, ono bi bilo komercijalno neprihvatljivo. Nitko ne bi koristio skupo ulje za obradu metala na mjestima gdje se koristi jeftinije hidrauličko ulje naprosto stoga što se to ne bi financijski isplatilo.

I ne samo to. Danas se i ulja za obradu metala međusobno razlikuju po svom sastavu i fizikalno kemijskim karakteristikama, ovisno o tome za koje se operacije koriste. Tako se razlikuju ulja za bušenje, ulja za tokarenje, ulja za rezanje navoja, ulja za brušenje, itd. Neka rade kod viših temperatura, a druga kod nižih. Kod jednih su posebno naglašena EP (Extreme Pressure) svojstva zbog čega moraju imati veću količinu specifičnih aditiva, dok kod drugih ta svojstva nisu toliko bitna, ili ih čak ni ne trebaju imati.

Nije sporno da bi se korištenjem samo jednog industrijskog mazivog ulja na svim mjestima primjene moglo uštedjeti na troškovima nabavke i skladištenja. Međutim, te uštede su daleko manje od troškova proizvodnje mazivih ulja sa specifičnim zahtjevima u primjeni. Vrlo vjerojatno će se u doglednoj budućnosti, slično kao i kod automobila, i u industrijskoj praksi podmazivanja sve više koristiti specijalna ulja u specijalnim uvjetima i na raznim mjestima podmazivanja. Barem za sada, izgleda da neće doći do veće primjene univerzalnih ili višenamjenskih mazivih ulja i tekućina.

### **Jeftinija dizelska goriva traže skuplja motorna ulja**

Jeftin pogon brodskih motora jedan je od ključnih faktora poslovanja svih pomorskih kompanija. Uštede na gorivu izravno se odražavaju na financijskim rezultatima i konkurentnosti na tom zahtjevnom tržištu. Zbog toga se za pogon velikih brodskih dizelovih motora sve više koriste jeftinija, u pravilu teža, ali i manje kvalitetna goriva. Slična je situacija i na kopnu gdje se dizelovi motori koriste u električnim centralama ili u industrijske svrhe. Sadržaj aromatskih ugljikovodika, asfaltena i posebno sumpora u težim gorivima može loše utjecati na siguran i dugotrajan rad ovih pogonskih agregata.

Da bi se djelomično neutralizirali štetni utjecaji sumpora i drugih nepoželjnih sastojaka goriva, u motorna ulja se pri proizvodnji dodaju razni vrlo sofisticirani i sve više multifunkcionalni dodaci i aditivi. Posebno se u motorna ulja namijenjena za podmazivanje velikih brodskih dizelovih motora dodaju spojevi koji mogu učinkovito neutralizirati kisele proizvode izgaranja sumpora u obliku raznih sumpornih oksida. To su visokobazične soli raznih sulfonata, najčešće kalcijevih, koje neutraliziraju kisele produkte i time sprječavaju njihovo štetno djelovanje na motor, kao i degradiranje kvalitete samog motornog ulja. Laboratorijski se ta sposobnost neutralizacije kiselih spojeva određuje tzv. ukupnim baznim brojem TBN (Total Base Number).

Većina nacionalnih i međunarodnih specifikacija za marinska motorna ulja određuje koliko najmanje mora iznositi TBN za pojedinu vrstu ulja. Ovu karakteristiku određuju i propisi izvornih konstruktora i proizvođača motora koji čine OEM i ulja koja se koriste na njihovim motorima moraju imati određen TBN broj. Tijekom uporabe se učinkovitost pojedinih aditiva u motornom ulju smanjuje, a to posebice vrijedi za TBN. Što se za pogon jednog dizelovog motora troši gorivo s više sumpora, to se brže smanjuje TBN vrijednost u motornom ulju kojim se taj motor

podmazuje. Zbog toga je uobičajeno da se tijekom rada motora uzimaju uzorci ulja i da se šalju u specijalizirane laboratorije gdje se ispituje taj broj i daje preporuka o količini svježeg ulja kojeg treba dodati da se održi bazičnost ulja i njegova sposobnost da neutralizira kisele spojeve. Kako niti svi bazični detergentski aditivi nisu jednako učinkoviti, tako se stalno na tržištu pojavljuju i nove generacije ovih aditiva. Takvi najnoviji aditivi imaju pored neutralizacije kiselih spojeva i mnogo drugih, uglavnom složenih, zadataka. U posljednjih nekoliko godina sve se veća pažnja posvećuje česticama koje nastaju prilikom izgaranja goriva u motoru. Takve čestice se hvatanjem i filtriranjem danas nastoje ukloniti iz ulja kako bi ono bez smetnje obavilo svoju osnovnu funkciju, a to je podmazivanje, antikoroziivna zaštita i hlađenje motora s unutarnjim izgaranjem.

### **HLB – novi sustav za ocjenu tekućina za obradu metala**

Razni surfaktanti ili površinski aktivne tvari koriste se u proizvodnji ulja za obradu metala kako bi se dobile što stabilnije emulzije vode i mazivog ulja. U načelu svi surfaktanti sadrže jednu hidrofilnu grupu ili komponentu koja je lako topljiva u vodi i jednu lipofilnu komponentu koja je topljiva u mazivom ulju. Emulzije kao što su npr. tekućine za obradu metala, sadrže u vodi topljive i u vodi netopljive tvari, odnosno komponente. Surfaktanti djeluju na granici između u vodi topljivih i u vodi netopljivih tvari. U praksi se susrećemo zapravo s dva tipa emulzija, tj. emulzija ulja u vodi i emulzija vode u ulju. Kod ovog drugog tipa emulzija sitne su kapljice ulja raspršene u vodenoj fazi, dok su u prvom slučaju vrlo sitne kapljice vode raspršene u uljnoj fazi.

Budući da su surfaktanti često odlučujući faktor kod ocjene kvalitete neke emulzije, to se upravo tim spojevima u proizvodnji tekućina za obradu metala i sličnih emulzija mora kod proizvodnje posvećivati velika pažnja. Odabir pravog surfaktanta je složen zadatak kojem se mora prići sa znanstvenog i stručno praktičnog stajališta. Kod ocjene rada, odnosno učinkovitosti pojedinog surfaktanta danas se često koristi tzv. HLB sustav. Naziv HLB proizlazi iz engleskog termina Hydrophilic-Lipophilic-Balance ili ravnoteža hidrofilnog i lipofilnog učinka.

Ovaj se sustav posebno koristi za ocjenu neionskih surfaktanata. Ključ ovog sustava se sastoji u činjenici da svaki neionski surfaktant ili smjesa raznih surfaktanata ima specifičan HLB broj, odnosno vrijednost. Isto tako, svaka komponenta ili smjesa komponentata ima specifičnu HLB potražnju. Najbolji odnos optimuma kvalitete emulzije i cijene koštanja postiže se kada su jednaki HLB kod surfaktanta odnosno komponenti u emulziji. HLB vrijednosti se kreću između 2 i 18, ovisno o sastavu neionskog surfaktanta. Ove se vrijednosti dobivaju dijeljenjem težinskog postotka hidrofilne komponente s 5. Porastom vrijednosti HLB surfaktant postaje sve više hidrofilan, a padom ove vrijednosti postaje lipofilan. Prema tome je HLB vrijednost vrlo važna, jer se iz te vrijednosti može ocijeniti učinkovitost surfaktanta.

Više o ovom načinu ocjenjivanja emulzija može se naći na stranicama časopisa *Tribology and Lubrication Technology*, rujan 2005.

### **Velik utjecaj modifikatora viskoznosti na trajnost motornog ulja**

Sigurno je najvažnije svojstvo motornih ulja da ostanu dovoljno viskozna u svim, čak i ekstremnim uvjetima rada motora. Postojeće norme i specifikacije u vezi viskoznosti ulja namijenjene su prvenstveno ispitivanju viskoznosti svježih ulja. Međutim, tijekom uporabe dolazi do promjene viskoznosti pod djelovanjem navedenih faktora: kontaminacija motornog ulja produktima iz komore za izgaranje, isparavanje ulja kod visokih temperatura koje vladaju u karteru motora, utjecaj oksidacijskih i termičkih degradacijskih procesa, prisutnost vlage, itd.

Svi navedeni faktori mogu utjecati da motorno ulje tijekom uporabe u motoru promijeni osnovne karakteristike glede viskoznosti. Tako uvjetno rečeno ugušćena ulja mogu stvarati poteškoće kod podmazivanja svih dijelova motora, posebice u zimskim uvjetima eksploatacije. Donedavno je vladalo mišljenje da dodavanje aditiva za smanjenje staništa tipa PPD (Pour Point Depressors) osigurava dovoljnu tecivost ulja za vrijeme čitavog vijeka trajanja u motoru sve do sljedeće izmjene motornog ulja. Novija ispitivanja su, međutim, pokazala da na trajnu viskoznost ulja u eksploataciji isto tako, pa čak i više, djeluju modifikatori viskoznosti (Viscosity Modifier) koji se dodaju pri legiranju suvremenih motornih ulja za podmazivanje motora s unutarnjim izgaranjem.

To djelovanje svih aditiva dokazano je ispitivanjem svježih i rabljenih motornih ulja na uobičajenim laboratorijskim aparatima kao što su mini rotacijski viskozimetar (Mini Rotary Viscosimeter), simulator podmazivanja pri pokretanju hladnog motora (Cold Cranking Simulator) i Beakerovo ispitivanje krutišta (Beaker Pour Test). Pored ovih laboratorijskih ispitivanja obavljani su i testovi na motorima (Peugeot TUS Test) i cestovna ispitivanja na devet velikih taksi automobila s benzinskim motorima. Sva su ova ispitivanja pokazala da se viskoznost motornog ulja tijekom uporabe u motoru mijenja i da su te promjene manje kod motornih ulja kojima su dodavani modifikatori viskoznosti od onih u koja su dodavani samo klasični aditivi za smanjenje staništa.

Sve to ukazuje da proizvođači motornih ulja moraju paziti kod odabira formulacije za njihova ulja, kako će se ta ulja ponašati u motoru nakon mnogosatne uporabe, te se moraju odlučiti za onaj tip aditiva koji će osigurati da motorno ulje ostane dovoljno tecivo i pumpabilno u svim uvjetima rada sve do njegove izmjene u karteru motora.

### **Poliimidni premazi za jako opterećene ležaje**

U mnogim se slučajevima danas traži od maziva da bez izmjene dobro podmazuje kroz čitav vijek trajanja pojedinog ležaja. Da se to postigne, treba povećati kvalitetu i

učinkovitost svih elemenata koji u tom procesu podmazivanja sudjeluju, a to su u prvom redu mazivo i elementi strojeva. Kod toga posebno važnu ulogu ima obrada površine metala, odnosno ležaja. Trajnost ležaja prema tome ovisi o mehaničkim i kemijskim karakteristikama i maziva i ležajeva. U načelu, mazivo predstavlja tanak sloj između dviju metalnih površina i o svojstvima tog maziva ovisi i trajnost ležaja. Kako mazivo utječe na trajnost ležaja, isto tako površina ležaja, odnosno njegova obrada, utječe na trajnost maziva da dobro obavi svoju funkciju podmazivanja kroz čitavo vrijeme trajanja ležaja u eksploataciji. Za obradu površine ležaja danas se koriste razne tehnologije i tehnička rješenja. Kao standardne metode koriste se nanašanje u parnoj fazi (vapour deposition) i karbo nitridiranje (carbo nitriding). Ove se tehnike obrade ležaja koriste bez obzira na činjenicu što su skupe i tehnološki dosta složene i teško primjenjive.

S druge strane, da bi se upravo postupak obrade ležaja učinio što jednostavnijim i jeftinijim, pojavio se pokušaj da se raznim premazima površina ležaja, odnosno metala, učini što glatkijom. Postupak se sastoji u otapanju pojedinog materijala u odgovarajućem otapalu, nanašanju na metalnu površinu i sušenju pod kontroliranim uvjetima. Tako nastali tanki film na površini metala mora biti homogen i čvrst, te na taj način omogućava mazivu da obavi svoju funkciju dobrog i dugotrajnog podmazivanja.

Kao najpogodniji materijali za takve premaze pokazali su se poliamidi i njihovi derivati, a posebno poliimidi, koji imaju u tom pogledu izrazito dobra kemijska i fizikalna svojstva. Poliimidi se mogu nabaviti u obliku smola, vlakana, pa čak i kao već gotovi premazi, odnosno otopljeni poliimidi u prikladnom otapalu. Danas se takvi premazi koriste kao izolacijski materijal u proizvodnji elektromotora i transformatora. Zbog svojih iznimno dobrih dielektričnih svojstava povećavaju snagu elektromotora koji su konstruirani s tako izoliranim žicama, pa se posebno mnogo koriste u avioindustriji. Kako su imidi otporni na zračenja, a i zadržavaju dobra fizikalna svojstva i kod ekstremno niskih temperatura (čak do  $-270^{\circ}\text{C}$ ) koriste se i u proizvodnji jakih magneta i za premaze na svemirskim letjelicama. Nove tehnologije vlažnog nanašanja premaza na ležaje učinit će poliimide često korištenim materijalom, posebno u proizvodnji malih i brzotirajućih ležaja.

Marijan Kolombo