

## ПОЛИМОРФЫ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ В ВЫСОКОЩЕЛОЧНЫХ ПРИСАДКАХ К МАСЛАМ И В СМАЗКАХ (обзор)\*

© В. Н. Бакунин, Д. Р. Алексанян, Ю. Н. Бакунина

Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти (АО «ВНИИ НП»),  
111116, г. Москва, ул. Авиамоторная, д. 6, стр. 2  
E-mail: bakuninvn@vniinp.ru

Поступила в Редакцию 15 октября 2021 г.

После доработки 5 мая 2022 г.

Принята к публикации 5 мая 2022 г.

*Карбонат кальция широко распространен в природе, в основном в виде кальцита в осадочных породах биогенного происхождения. Мелкокристаллический кальцит широко применяется в различных отраслях промышленности, однако зачастую требуется его аморфная модификация (АСС). В обзоре рассмотрены структура и свойства основных кристаллических полиморфов карбоната кальция, методы определения их структуры и способы стабилизации АСС. В смазочных материалах карбонат кальция используется в виде высокощелочных детергентно-диспергирующих присадок, где он стабилизирован в виде АСС, либо в комплексных кальций-сульфонатных консистентных смазках. В консистентных смазках карбонат кальция стабилизирован в виде кристаллических полиморфов кальцита либо ватерита, что обеспечивает тиксотропные свойства смазки. Рассмотрены условия взаимных переходов полиморфов карбоната кальция в зависимости от способов получения, условий стабилизации частиц карбоната кальция, а также влияние структуры карбоната кальция в присадках и консистентных смазках на трибологические свойства.*

Ключевые слова: полиморфы карбоната кальция; ватерит; кальцит; высокощелочные сульфонатные присадки; высокощелочные салицилатные присадки

DOI: 10.31857/S0044461822040016, EDN: DGELTX

### Введение

В природе встречаются три безводные кристаллические модификации карбоната кальция — минералы с одинаковым химическим составом, но с различной кристаллической структурой: кальцит (гранецентрированная ромбоэдрическая ячейка), арагонит (гексагональная структура, орторомбическая ячейка) и ватерит/фатерит (гексагональная структура) (рис. 1) [1]. Кроме того, известны кристаллогидраты карбоната кальция: моногидрокарбонат и икаит [2], а также

полугидрат (hemihydrate,  $\text{CaCO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ) [3]. Кальцит является наиболее устойчивой и распространенной кристаллической модификацией карбоната кальция. Около 10% всех осадочных пород составляют известняки, сложенные кальцитовыми останками раковин простейших морских организмов. Арагонит является следующей по устойчивости и распространенности кристаллической модификацией  $\text{CaCO}_3$ . Ватерит — наименее стабильная разновидность карбоната кальция и очень быстро превращается в воде либо в кальцит, либо в арагонит. В природе встречается отно-

\* Научное редактирование проведено научным редактором журнала «Нефтехимия» к.х.н. Н. В. Шелеминой.

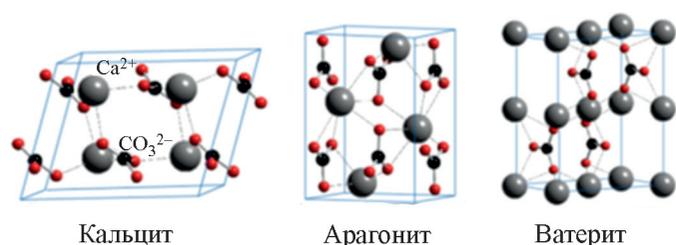


Рис. 1. Структуры кальцита (ромбоэдрическая), арагонита (орторомбическая) и ватерита (гексагональная) [5].\*

нительно редко, когда его кристаллическая структура стабилизирована теми или иными примесями [1, 4].

Кроме кристаллических модификаций известна аморфная модификация карбоната кальция (АСС — Amorphous Calcium Carbonate) [6, 7]. АСС является нестабильным полиморфом, который первым выпадает в осадок из насыщенных растворов при реакции водорастворимых солей кальция с углекислым газом или солями угольной кислоты, но при отсутствии стабилизирующих соединений быстро, зачастую в течение нескольких секунд, превращается в один из кристаллических полиморфов.

Карбонат кальция широко применяется в различных отраслях промышленности (например, бумажной, пищевой), в медицине, служит наполнителем при производстве пластмасс, красок, продукции строительных материалов и пищевой промышленности. Для целей практического применения больше подходит аморфный синтетический  $\text{CaCO}_3$  (АСС), первоначально образующийся при осаждении продукта в условиях кинетического контроля. Однако аморфная модификация быстро переходит в более стабильные кристаллические полиморфы, преимущественно в кальцит. Поэтому в последние годы отмечается большое количество исследований, направленных на изучение процессов кристаллизации карбоната кальция и стабилизацию аморфного продукта [8].

Фазовая диаграмма  $\text{CaCO}_3$  (рис. 2) показывает, что в нормальных условиях стабильной формой является кальцит; арагонит термодинамически более стабилен при высоких давлениях, а ватерит термодинамически нестабилен [9].

В химии смазочных материалов с 50-х годов XX в. начинают использоваться так называемые высокощелочные сульфаты, а позднее салицилаты и фенаты кальция, отличающиеся тем, что они содержат наноразмерное ядро карбоната кальция, стабилизированное в углеводородной среде оболочкой из кальциевых

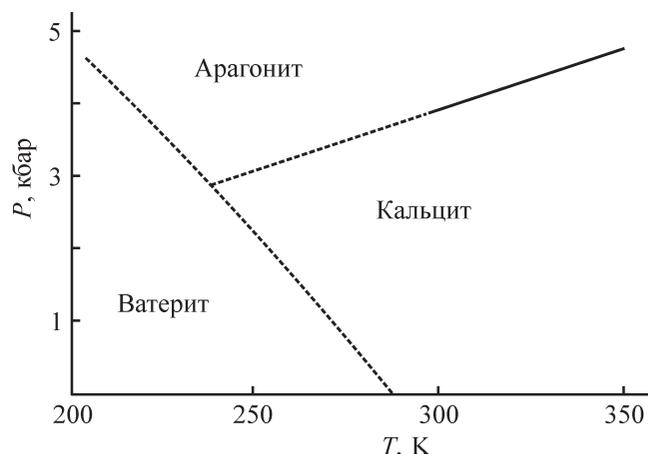


Рис. 2. Фазовая диаграмма  $\text{CaCO}_3$  при различных температуре и давлении [10].\*\*

солей сульфокислот, салициловой кислоты или фенолятов кальция, имеющих длинные углеводородные радикалы. Эти присадки обладают отличными детергентно-диспергирующими свойствами и за счет избыточной щелочности нейтрализуют кислотные продукты сгорания топлива (в основном  $\text{NO}_x$ ), попадающие в моторные масла [11, 12]. Как правило, карбонат кальция в ядре высокощелочных присадок находится в виде аморфного  $\text{CaCO}_3$  (АСС) [13].

Цель обзора — проведение анализа литературных данных по структуре и свойствам основных кристаллических полиморфов  $\text{CaCO}_3$ , методам определения их структуры и способам стабилизации аморфного карбоната кальция.

### Методы определения структуры полиморфов карбоната кальция

Структура кристаллических полиморфов  $\text{CaCO}_3$  охарактеризована с помощью метода дифракции рентгеновских лучей (XRD — X-ray Diffraction) [14, 15]. При этом АСС характеризуется отсутствием характеристических пиков в рентгеновских дифрактограммах (XRD) и имеет широкий малоинтенсивный пик в диапазоне  $20\text{--}30\ 2\theta$  [16] (рис. 3).

Для полиморфов карбоната кальция данные XRD выглядят существенно иначе, например для каждого из полиморфов наблюдается характеристичный набор узких линий поглощения [15] (рис. 4).

Удобными и быстрыми методами определения кристаллической разновидности карбоната кальция является также ИК- и рамановская спектроскопия [15, 17]. Данные ИК-спектроскопии с отнесением

\* Перепечатано из [5], Open Access, лицензия CC BY 4.0. Copyright 2016 MDPI.

\*\* Перепечатано с разрешения Mineralogical Society of America от 28.02.2022. Copyright 1971 MCA.

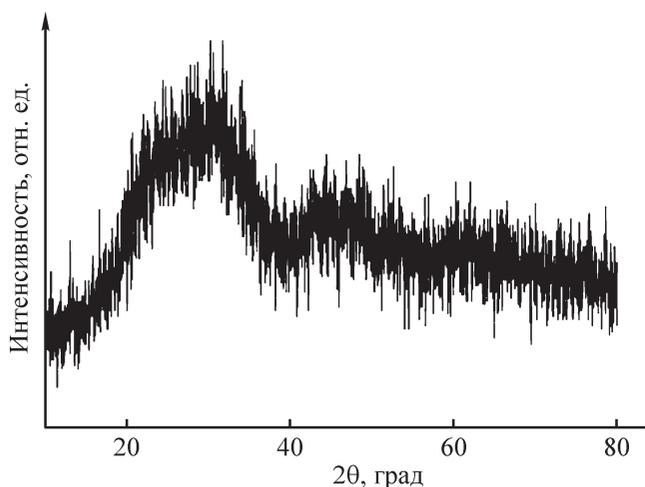


Рис. 3. Рентгеновская дифрактограмма аморфного карбоната кальция (АСС) по данным [16].\*

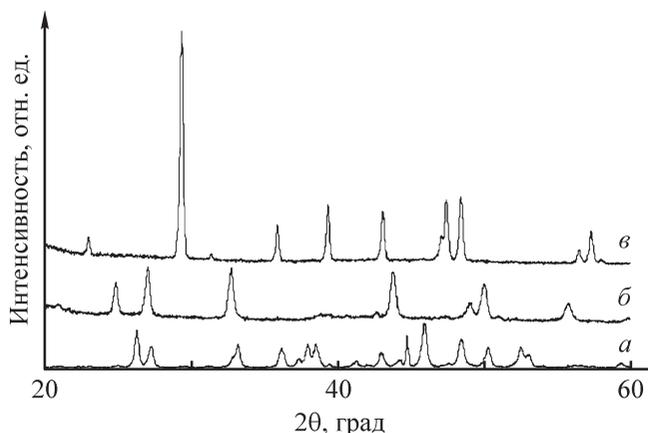


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы арагонита (а), ватерита (б) и кальцита (в) [15].\*\*

полос поглощения различных полиморфов, взятых из различных литературных источников, приведены в таблице.

В спектрах кальцита имеются три разрешенные по симметрии полосы поглощения в средней ИК-области, а именно: 713 ( $\nu_4$  — плоскостные деформационные полосы  $\text{CO}_3$ -группы), 874 ( $\nu_2$  — внеплоскостные деформационные  $\text{CO}_3$ ) и 1420  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_3$  асимметричные валентные  $\text{CO}_3$ ) [21].

Различие между кальцитом и ватеритом в ИК-спектрах заключается в полосах поглощения при 1464  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ), которая более широкая для ватерита,

\* Перепечатано с разрешения John Wiley and Sons № 5257510846885 от 28.02.2022. Copyright 2004 John Wiley and Sons.

\*\* Перепечатано с разрешения John Wiley and Sons № 5253520510628 от 21.02.2022. Copyright 2008 John Wiley and Sons.

а также в полосе  $\nu_4$ , которая для кальцита находится при 713  $\text{cm}^{-1}$ , а для ватерита — при 744  $\text{cm}^{-1}$  [20]. Характеристичными полосами поглощения аморфного карбоната кальция можно принять полосы при 721 ( $\nu_4$  O—C—O) и при 858–859  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_2$   $\text{CO}_3$ ). Напомним, что это относится к объемным/твердым полиформам  $\text{CaCO}_3$ .

### Структура карбонатного ядра высокощелочных присадок

Высокощелочные присадки по способу получения представляют собой дисперсии карбоната кальция (с примесью гидроксида кальция), стабилизированные в углеводородной среде поверхностно-активными кальциевыми солями алкилбензолсульфокислот и (или) алкилсалициловых кислот [24, 25]. Информация о размерах твердого карбонатного ядра и мицеллы в целом была получена с применением методов малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов (соответственно методы SAXS и SANS) [26]. Следует отметить, что указанные методы являются непрямыми и основываются на *a priori* выбранной форме мицеллы, как правило — сферической [27].

Появление и применение новых физических методов исследования структуры наноразмерных объектов, таких как просвечивающая электронная микроскопия (Transmission Electron Microscopy, ПЭМ), EXAFS-спектроскопия (Extended X-ray Absorption Fine Structure) [28], рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (X-ray Photoelectron Spectroscopy, РФС), времяпролетная масс-спектрометрия вторичных ионов (Time of Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy, ToF-SIMS), XANES-спектроскопия (X-ray Absorption Near Edge Structure) [29], спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (Electron Spin Resonance, ЭПР), и расчетные методы [30–33] позволили получить больше информации о строении высокощелочных присадок.

Отмечалось, что карбонатное ядро состоит из аморфного карбоната кальция [34], однако известны случаи получения стабильных кристаллических ядер  $\text{CaCO}_3$  именно в присадках, способных образовывать физически стабильные, оптически прозрачные растворы в неполярных углеводородных смазочных маслах [35, 36]. В процессе получения физически стабильного продукта наиболее важной стадией является процесс карбонатации, т. е. реакции  $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$  с  $\text{CO}_2$ : избыточная карбонатация, как правило, приводит к формированию кристаллической фазы [37], либо ватерита [38, 39], либо кальцита [35,

Данные инфракрасной спектроскопии с отнесением полос поглощения различных полиморфов карбоната кальция

Полиморф карбоната кальция	$\nu_1$ (1080 $\text{см}^{-1}$ )	$\nu_2$ (860–870 $\text{см}^{-1}$ )	$\nu_3$ (1400–1450 $\text{см}^{-1}$ )	$\nu_4$ (710–750 $\text{см}^{-1}$ )	Литературный источник
Кальцит	—	877	1420	713	[16]
Арагонит	1083	854	1440, 1488	700, 713	
Ватерит	1089	873, 877	1445, 1487	738, 746	
АСС	1067	864	1425, 1490	690, 725	[17]
Кальцит	—	—	—	713, 745	
Арагонит	—	—	—	700, 713	
Ватерит	—	—	—	745	[18]
Кальцит	—	8745	1420	713	
Арагонит	1082	856	1475	713	
Кальцит	—	876, 848	—	714	[19]
Арагонит	1080	857, 842	—	714, 698	
Ватерит	1070	857, 848	—	745	
Кальцит	—	875	1420	712	[20]
Ватерит	—	—	1464	744	
Кальцит	—	874	1420	713	[21]
Кальцит	—	845, 870	1430	715	[22]
Арагонит	1080	840, 855	1475	700, 715	
Ватерит	1070, 1085	830, 850, 870	1420, 1490	750	
Кальцит	—	876	1421	712	[23]
Арагонит	1084	856	1506	714	
Ватерит	1088	878	1412, 1433, 1495	744	
АСС	1074	866	1385, 1404, 1483	700, 714	
Моногидрокальцит	1068	874	1412, 1489	700, 766	
Икаит	1074	872	1385, 1402, 1474	669, 714	

36, 40]. Однако чаще всего одновременно происходит разрушение стабилизирующей оболочки сульфоната кальция, связанное ростом нанокристаллита за счет слипания отдельных частиц и формирования гелеобразной структуры. Такой процесс используется, в частности, при получении консистентных кальций-сульфонатных смазок [41].

Данные по положению полос поглощения карбоната кальция в высокощелочных присадках и кальций-сульфонатных консистентных смазках неоднозначны. Положение полос поглощения карбоната кальция в ядре сульфонатных и (или) салицилатных мицелл может несколько отличаться от объемных образцов. Так, для высокощелочных салицилатных присадок Детерсол-300 и Комплексал-250 приводятся полосы поглощения при 745, 859 и 1070  $\text{см}^{-1}$  [39] и делается вывод о ватеритной структуре карбонатного

ядра. В то же время сообщается, что полоса  $\nu_2$  в присадках С-150 и К-214 находится при 864  $\text{см}^{-1}$ , причем авторы не наблюдали других полос поглощения, характерных для карбоната кальция [42].

В работах Кобылянского и др. [43–45] утверждается, что карбонат кальция поглощает в ИК-диапазоне в областях 698–745, 842–874 и 1070–1084  $\text{см}^{-1}$ . При этом ватерит имеет полосы поглощения при 745, 859 и 1070  $\text{см}^{-1}$ , а кальцит — пики при 713, 874  $\text{см}^{-1}$  (сильная полоса) и обертона при 1084  $\text{см}^{-1}$ . В ИК-спектрах консистентных смазок, полученных на основе сверхщелочных сульфонатов кальция, авторы видят спектры кальцита, однако на приведенных спектрах выделена только полоса поглощения при 874  $\text{см}^{-1}$ . Также были предложены два различных механизма, реализующиеся при получении масло-растворимых высокощелочных сульфонатов каль-

ция (про-ватеритный механизм) и при синтезе комплексных сульфонатных смазок (про-кальцитный механизм) [44, 45]. На рис. 5 приведена [45] схема карбонатного ядра мицеллы.

В других публикациях сообщается, что в ИК-спектрах кальций-сульфонатных смазок в зависимости от способа их получения наблюдаются как полосы поглощения ватерита ( $1460, 1410, 1045, 876$  и  $720 \text{ см}^{-1}$ ), так и кальцита ( $1410, 883$  и  $714 \text{ см}^{-1}$ ). Спектр аморфного карбоната кальция характеризуется полосами поглощения при  $1494, 1460, 1045, 863$  и  $863 \text{ см}^{-1}$  [46, 47]. В случае колебательных спектров промышленных продуктов типа наноразмерных частиц необходимо учитывать также влияние примесей, в первую очередь воды, и других гидроксилсодержащих соединений на интенсивность и положение полос поглощения группы  $\text{CO}_3$  [48].

На основе опубликованных данных можно сделать вывод о том, что только ИК-спектроскопии недостаточно для однозначной идентификации полиморфного перехода карбоната кальция. В дополнение к ИК-спектроскопии следует более интенсивно

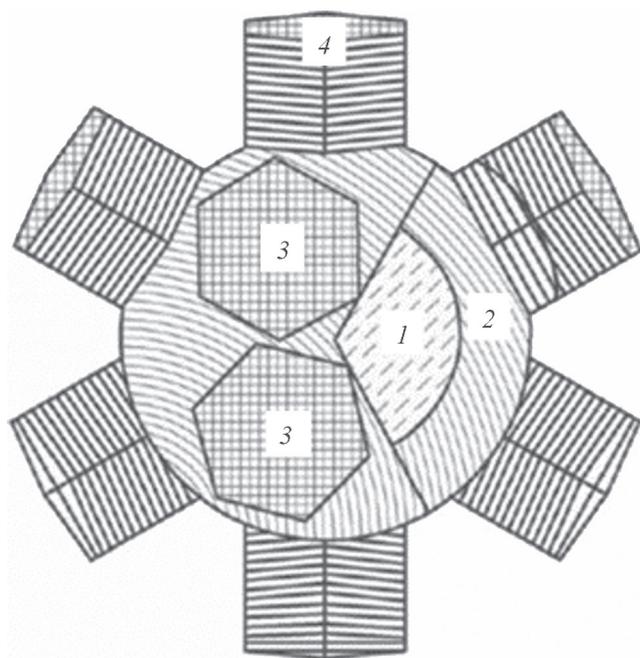


Рис. 5. Схематичное изображение ядра мицеллы карбоната кальция.

1 — гидроксидный центр кристаллизации, 2 — фатеритное протоядро, 3 — кальцитные лепестки, 4 — пакет кальцитных лепестков [44].\*

\* Перепечатано с разрешения журнала «Химия и технология топлив и масел» от 25.04.2022. © 2014 «Химия и технология топлив и масел».

но применять и метод (широкоугольной) дифракции рентгеновских лучей (XRD-метод), позволяющий более полно проанализировать фазовое превращение. В статье Maskwood W. и Muir R. [41] приводят XRD-диаграммы для всех трех возможных полиморфов карбоната кальция в кальций-сульфонатных мицеллах смазок, в которых наблюдаются рефлексы, относящиеся как к кальциту, так и к ватериту (аналогично данным, приведенным на рис. 4).

При исследовании этим методом присадок Детерсол-300 и Комплексал-250 авторы [39] привели существенно иную дифрактограмму (рис. 6), на основании которой был сделан вывод о смешанной аморфно-кристаллической структуре ядра указанных присадок с преимущественно ватеритной составляющей. Такое отнесение вызывает некоторое сомнение, тем более что полоса поглощения в ИК-спектрах алкилсалицилатных присадок при  $745 \text{ см}^{-1}$  отсутствует в спектрах алкилсульфонатных присадок и может быть отнесена к поглощению, например, карбоксилатной группы салициловой кислоты.

Тем не менее можно сделать вывод, что структура кальций-карбонатного ядра высокощелочных присадок и кальций-сульфонатных смазок требует дальнейшего изучения с привлечением современных физико-химических и спектральных методов, поскольку она существенно влияет на физико-химические и эксплуатационные свойства консистентных смазок и присадок [47].

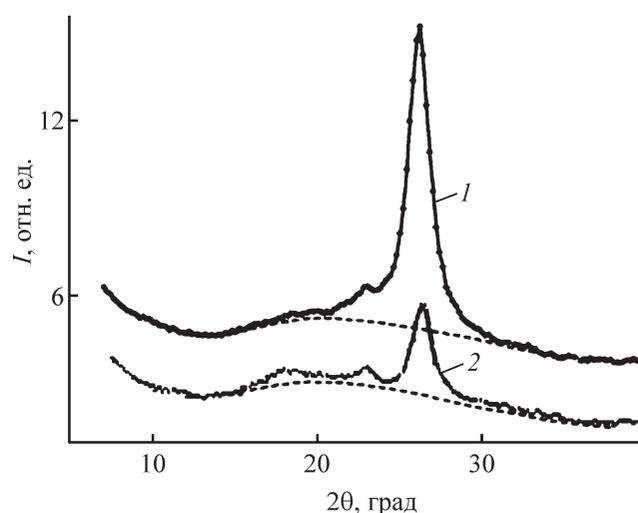


Рис. 6. Дифрактограмма присадок Детерсол-300 (1) и Комплексал-250 (2) [39].\*\*

\*\* Перепечатано с разрешения Springer Nature № 5257520274165 от 28.02.2022. Copyright 2013 Springer Nature.

### Взаимные переходы полиморфов карбоната кальция

Начиная с 80-х годов XX в. наблюдается множество публикаций, посвященных механизмам перехода АСС в кристаллические полиморфы, а в последние годы усилия исследователей направлены на поиск методов сохранения аморфной структуры карбоната кальция на длительные периоды времени [49].

Утверждается, что АСС быстро переходит в кристаллическую форму при образовании осадка в водных растворах. Любые примеси так или иначе влияют на скорость кристаллизации АСС. Так, в живых организмах аморфный карбонат кальция может сохраняться достаточно долго [50]. Чистая вода способствует кристаллизации АСС [49, 51, 52], тогда как величина pH [53], примеси солей других металлов, в особенности магния, дестабилизируют кристаллическую решетку ватерита и кальцита [54, 55]. Добавление полиоксисоединений, например сахаров, также ингибирует процесс перехода АСС в кристаллические формы [49, 51, 56–58]. Особенно сильно влияние полиоксисоединений проявляется в случае наноразмерных частиц АСС на начальных стадиях формирования осадка карбоната кальция [52, 56, 59]. Существует мнение, что АСС представляет собой протокристаллические структуры типа неорганических полимеров (рис. 7), причем возможно их превращение в кальцит через промежуточное формирование решетки ватерита [54, 57, 59–61].

### Наноразмерные частицы карбоната кальция

Отмечено, что размер частиц карбоната кальция существенным образом влияет на стабильность его аморфной формы (АСС). Так, утверждается, что АСС стабилен при размере частиц менее 100 нм [62]. В целом механизм кристаллизации карбоната кальция остается не до конца исследованным, особенно в мицеллярных растворах [63].

Таким образом, сложилась несколько парадоксальная ситуация: наблюдаются серьезные усилия ста-

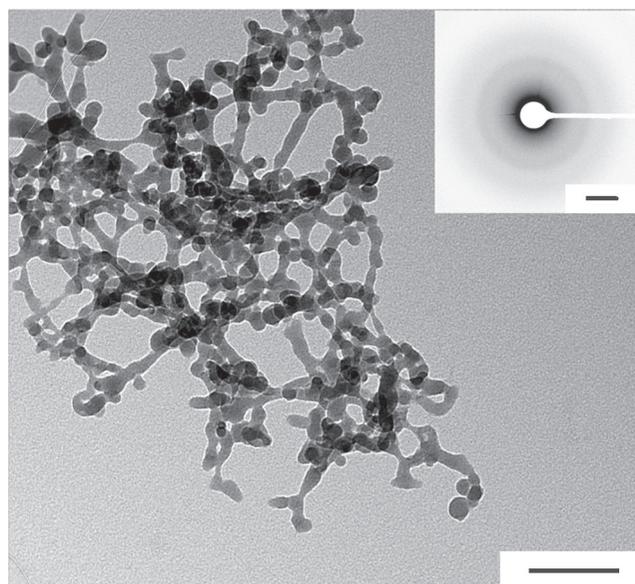
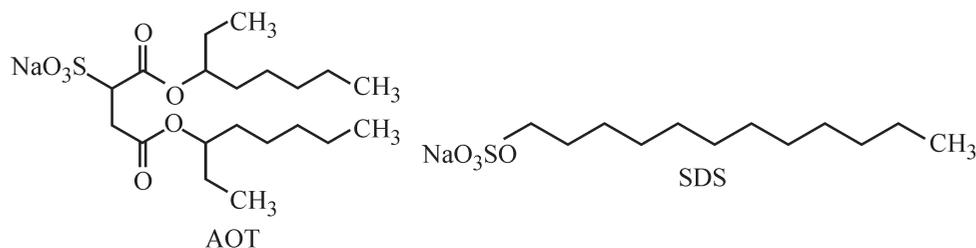


Рис. 7. ТЕМ-изображение АСС после осаждения из изопропанола [61].\*

билизировать АСС для применения в многотоннажных областях промышленности, тогда как в маслах присадки, содержащие аморфный карбонат кальция, успешно применяются уже в течение минимум 70 лет.

Более того, аморфный карбонат кальция, содержащийся в высокощелочных присадках, весьма стабилен и самопроизвольно не переходит в кристаллические полиморфы, даже при высоких температурах [64]. Это связано в первую очередь с очень малыми размерами ядра указанных присадок [61], а также, вероятно, со стабилизирующим влиянием оболочки олеофильных ПАВ (сульфонаты, салицилаты, фенаты кальция) [62].

Изучено влияние модельных маслорастворимых ПАВ на процесс кристаллизации карбоната кальция в обращенных микроэмульсиях [65–67]. Показано, что поверхностно-активные вещества, содержащие сульфатные — бис-2-этилгексилсульфосукцинат натрия (АОТ) и сульфатные — додецилсульфат натрия (SDS) группы могут существенно влиять на структуру образующегося  $\text{CaCO}_3$ :



\* Перепечатано из [61], Open Access, лицензия CCA 3.0. Copyright Royal Society of Chemistry, 2015.

Так, сухой карбонат кальция, образующийся с применением спрея при высокой скорости потока  $\text{CO}_2$ , в присутствии АОТ сохраняет аморфную структуру до 8 дней при 90% влажности воздуха, после чего в ИК-спектрах начинает появляться небольшое уширение полос поглощения [67]. При получении карбоната кальция в обращенных микроэмульсиях, стабилизированных как АОТ, так и SDS, образуются как кальцит, так и ватерит в зависимости от соотношения вода/ПАВ [65].

Другие авторы сообщают, что АСС, стабилизированный АОТ, может кристаллизоваться как в ватерит, так и в кальцит в зависимости от последующей термической обработки [66]. На рис. 8 представлены ИК-спектры АОТ-АСС (а), кристаллов кальцита (б), полученных при нагревании частиц АОТ-АСС до  $70^\circ\text{C}$  со скоростью  $10 \text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$ , и кристаллов ватерита (в), полученных при нагревании до  $70^\circ\text{C}$  со скоростью  $1 \text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$ , все полученные образцы выдерживались в течение 12 ч.

В случае применения третьего модельного ПАВ — додецилбензолсульфоната натрия (SDBS) первоначально образуется арагонит, который при  $90^\circ\text{C}$  переходит в ватерит. При  $120\text{--}150^\circ\text{C}$  формируется кальцит [68], одновременно необходимо контролировать и концентрацию SDBS.

В целом можно сделать вывод, что формирование наноразмерных частиц карбоната кальция в присутствии олеофильных ПАВ существенно зависит как от концентраций реагентов, так и температурных режимов.

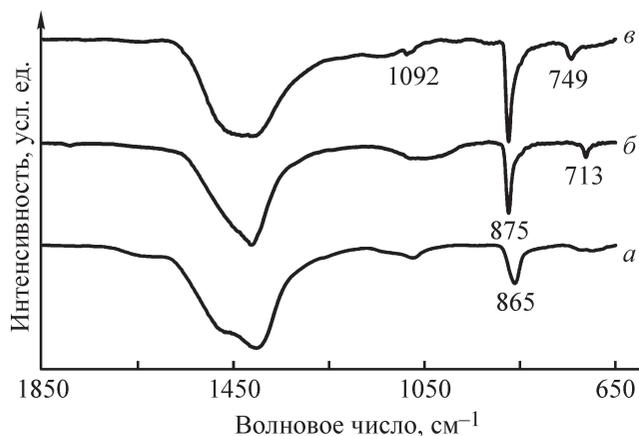


Рис. 8. ИК-спектры частиц АОТ-АСС (а), кристаллов кальцита (б) и кристаллов ватерита (в) [66].\*

\* Перепечатано с разрешения Royal Society of Chemistry № 1191186-1 от 21.02.2022. Copyright 2013 Royal Society of Chemistry.

### Консистентные смазки на основе высокощелочных сульфонатов кальция

В последнее время отмечается, что смазки на основе литиевых загустителей занимают до 74% рынка консистентных смазок (данные 2018 г.) [69], одновременно их стоимость заметно растет вследствие бурно растущего спроса на соединения лития, применяемые в производстве аккумуляторов [70]. Соответственно растет интерес к смазкам на высокощелочных кальций-сульфонатных загустителях, которые по совокупности эксплуатационных свойств (особенно по трибологическим, высокотемпературным характеристикам, а также по защитным свойствам) существенно превосходят как литиевые, так и полимочевинные смазки [71].

До 1985 г. производство смазок на основе сульфоната кальция было малотоннажным, так как они обладали рядом недостатков: высокая концентрация загустителя, сложность производства и высокая стоимость [72].

Эти проблемы были решены Мюиром и коллегами [73] при разработке комплексной кальций-сульфонатной смазки с добавлением безводного 12-гидроксистеарата кальция. При сравнении смазок на основе АСС и кальцита было выявлено, что смазки, основанные на АСС, являются более жидкими, а размеры частиц карбоната кальция менее 2–15 нм, тогда как смазки с кальцитным ядром более густые, с большим размером частиц  $\text{CaCO}_3$  (15–500 нм) [74].

Комплексные кальций-сульфонатные смазки нашли широкое применение в различных областях, например в металлургии (сталепрокатное и сталелитейное оборудование) [75]. Испытания таких консистентных смазок на вымывание водой, пенетрацию и антикоррозионные свойства показали весьма высокие результаты, даже при отсутствии добавок [76].

Можно предположить, что структура кальцита состоит из ультратонких слоев кальцита — пластинок карбоната кальция с высокой площадью поверхности (рис. 9), образуя на поверхности трения псевдо-2D структуры.

На первой стадии происходит адсорбция наночастиц высокощелочного сульфоната кальция на поверхности металла с образованием физически адсорбированного слоя [47]. При помощи сканирующей электронной микроскопии Хант [77] показал, что пластинки образуют «покрытие, подобное чешуе». Таким образом, адсорбированный сульфонат кальция создает сульфонатные цепи, перпендикулярные поверхности. При низких нагрузках пленка физически склеивается, уменьшая трение и износ. При

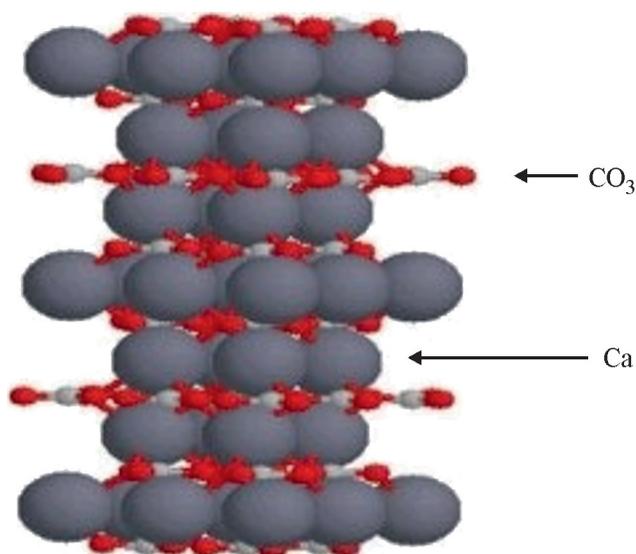


Рис. 9. Объемная псевдо-2D структура кальцита.

высоких нагрузках сдвиг будет высоким, сульфонаты «выбрасываются» из контакта, и образуется трибохимическая пленка ( $\text{CaCO}_3$  с примесью  $\text{CaO}$ , оксида железа и  $\text{FeSO}_4$ ). Это схематично показано на рис. 10. Следовательно, консистентные смазки на основе сульфоната кальция обладают хорошими противозадирными и противокоррозионными свойствами без использования добавок [78, 79].

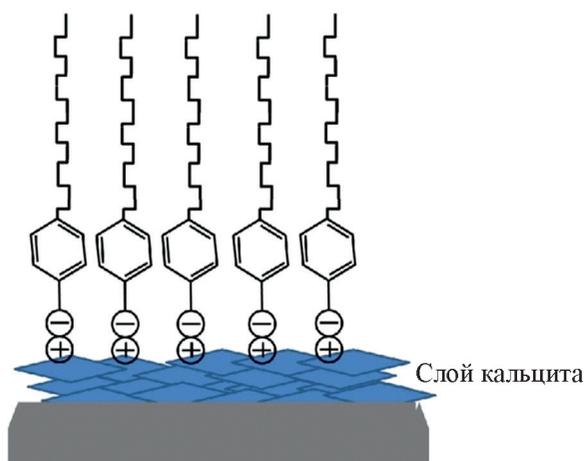


Рис. 10. Карбонат кальция в форме кальцита, адсорбированный на поверхности подшипника [47].\*

\* Перепечатано с разрешения Springer Nature № 5253550823694 от 21.02.2022. Copyright 2012 Springer Nature.

## Заключение

Кальций-карбонатное ядро высокощелочных кальций-сульфонатных и (или) кальций-салицилатных присадок к моторным маслам преимущественно состоит из аморфного карбоната кальция (АСС). Перевод АСС в кристаллический полиморф кальцит заметно повышает трибологические свойства композиции; одновременно повышается риск слипания частиц присадки с образованием осадка и потерей нейтрализующих и диспергирующих свойств. Основной задачей высокощелочных маслорастворимых карбонатов металлов в моторных маслах является нейтрализация кислотных продуктов сгорания топлива ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_y$ ) и карбоновых кислот, как продуктов окисления углеводородов масла. Кальций-сульфонатные консистентные смазки обладают высокими антикоррозионными свойствами за счет особенностей структуры кристаллического сульфоната кальция, как правило в форме кальцита; инертность сульфоната кальция к воздействию влаги позволяет использовать смазку при высокой влажности; высокая термостабильность и делает эти смазки довольно актуальными для применения в различных условиях.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

## Информация об авторах

Бакунин Виктор Николаевич, д.х.н.  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9755-9983>

Алексян Давид Робертович, к.х.н.  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4776-6228>

Бакунина Юлия Николаевна, вед. специалист  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1488-1737>

## Список литературы

- [1] Cartwright J. H. E., Checa A. G., Gale J. D., Gebauer D., Sainz-Diaz C. I. Calcium carbonate polymorphism and its role in biomineralization: How many amorphous calcium carbonates are there? // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012. V. 51. N 48. P. 11960–11970. <https://doi.org/10.1002/anie.201203125>
- [2] Zou Z., Bertinetti L., Habraken W. J. E. M., Fratzi P. Reentrant phase transformation from crystalline ikaite to amorphous calcium carbonate // *CrystEngComm.* 2018. V. 20. N 21. P. 2902–2906. <https://doi.org/10.1039/c8ce00171e>

- [3] Zou Z., Habraken W. J. E. M., Matveeva G., Jensen A. C. S., Bertinetti L., Hood M. A., Sun C., Gilbert P. U. P. A., Polishchuk I., Pokroy B., Mahamid J., Politi Y., Weiner S., Werner P., Bette S., Dinnebier R., Kolb S., Zolotoyabko E., Fratzl P. A hydrated crystalline calcium carbonate phase: Calcium carbonate hemihydrate // *Science*. 2019. V. 363. N 6425. P. 396–400. <https://doi.org/10.1126/science.aav.0210>
- [4] Dhami N. K., Reddy M. S., Mukherjee A. Biomineralization of calcium carbonates and their engineered applications: A review // *Front. Microbiol.* 2013. V. 4. ID 314. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2013.00314>
- [5] Dizaj S. M., Barzegar-Jalali M., Zarrintan M. H., Adibkia K., Lotfipour F. Calcium carbonate nanoparticles as cancer drug delivery system // *Exp. Opin. Drug Del.* 2015. V. 12. N 10. P. 1–12. <https://doi.org/10.1517/17425247.2015.1049530>
- [6] Addadi L., Raz S., Weiner S. Taking advantage of disorder: Amorphous calcium carbonate and its roles in biomineralization // *Adv. Mater.* 2003. V. 15. N 12. P. 959–970. <https://doi.org/10.1002/adma.200300381>
- [7] Rez P., Sinha S., Gal A. Nanocrystalline model for amorphous calcium carbonate // *J. Appl. Cryst.* 2014. V. 47. N 5. P. 1651–1657. <https://doi.org/10.1107/S1600576714018202>
- [8] Du H., Courrégelongue C., Xto J., Böhlen A., Steinacher M., Borca C.N., Huthwelker T., Amstad E. Additives: Their influence on the humidity- and pressure-induced crystallization of amorphous CaCO<sub>3</sub> // *Chem. Mater.* 2020. V. 32. N 10. P. 4282–4291. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c00975>
- [9] Zou Z., Habraken W. J. E. M., Bertinetti L., Politi Y., Gal A., Weiner S., Addadi L., Fratzl P. On the phase diagram of calcium carbonate solution // *Adv. Mater. Interfaces.* 2017. V. 4. N 1. P. 1600076. <https://doi.org/10.1002/admi.201600076>
- [10] Albright J. N. Mineralogical notes. Vaterite stability // *Amer. Mineralogist.* 1971. V. 56. N 3–4. P. 620–624.
- [11] Galsworthy J., Hammond S., Hone D. Oil-soluble colloidal additives // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2000. V. 5. N 5–6. P. 274–279. [https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(00\)00066-2](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(00)00066-2)
- [12] Duan Y., Rausa R., Zhao Q., Papadopoulos K. D. Neutralization mechanism of acetic acid by overbased colloidal nanoparticles // *Tribol. Lett.* 2016. V. 64. P. 8. <https://doi.org/10.1007/s11249-016-0742-3>
- [13] Mansot J. L., Hallouis M., Martin J. M. Colloidal antiwear additives. 1. Structural study of overbased calcium alkylbenzene sulfonate micelles // *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 1993. V. 71. N 2. P. 123–134. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(93\)80336-D](https://doi.org/10.1016/0927-7757(93)80336-D)
- [14] Kontoyannis C. G., Vagenas N. V. Calcium carbonate phase analysis using XRD and FT-Raman spectroscopy // *Analyst.* 2000. V. 125. N 2. P. 251–255. <https://doi.org/10.1039/a908609i>
- [15] Ni M., Ratner B. D. Differentiating calcium carbonate polymorphs by surface analysis techniques — an XPS and ToF-SIMS study // *Surf. Interface Anal.* 2008. V. 40. N 10. P. 1356–1361. <https://doi.org/10.1002/sia.2904>
- [16] Faatz M., Gröhn F., Wegner G. Amorphous calcium carbonate: Synthesis and potential intermediate in biomineralization // *Adv. Mater.* 2004. V. 16. N 2. P. 996–1000. <https://doi.org/10.1002/adma.200306565>
- [17] Vagenas N. V., Gatsouli A., Kontoyannis C. G. Quantitative analysis of synthetic calcium carbonate polymorphs using FT-IR spectroscopy // *Talanta.* 2003. V. 59. N 4. P. 831–836. [https://doi.org/10.1016/S0039-914\(02\)00638-0](https://doi.org/10.1016/S0039-914(02)00638-0)
- [18] Toffolo M. B., Regev L., Dubernet S., Lefrais Y., Boaretto E. FTIR-based crystallinity assessment of aragonite-calcite mixtures in archaeological lime binders altered by diagenesis // *Minerals.* 2019. V. 9. N 2. P. 121. <https://doi.org/10.3390/min9020121>
- [19] Xyla A. G., Koutsoukos P. G. Quantitative analysis of calcium carbonate polymorphs by infrared spectroscopy // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1.* 1989. V. 85. N 10. P. 3165–3172. <https://doi.org/10.1039/F19898503165>
- [20] Bonacini I., Prati S., Mazzeo R., Falini G. Crystallization of CaCO<sub>3</sub> in the presence of ethanolamine reveals transient meso-like crystals // *Cryst. Growth Des.* 2014. V. 14. N 11. P. 5922–5928. <https://doi.org/10.1021/cg501133n>
- [21] Poduska K. M., Regev L., Boaretto E., Addadi L., Weiner S., Kronik L., Curtarolo S. Decoupling local disorder and optical effects in infrared spectra: Differentiating between calcites with different origins // *Adv. Mater.* 2011. V. 23. N 4. P. 550–554. <https://doi.org/10.1002/adma.201003890>
- [22] Sato M., Matsuda S. Structure of vaterite and infrared spectra // *Z. Kryst.* 1969. V. 129. N 5–6. P. 405–410. <https://doi.org/10.1524/zkri.1969.129.5-6.405>
- [23] Nebel H., Neuman M., Mayer C., Epple M. On the structure of amorphous calcium carbonate—a detailed study by solid-state NMR spectroscopy // *Inorg. Chem.* 2008. V. 47. N 17. P. 7874–7879. <https://doi.org/10.1021/ic8007409>
- [24] Pileni M. P. Structure and reactivity in reverse micelles. Amsterdam, Elsevier, 1989. P. 13–43.
- [25] Tricaud C., Hipeaux J. C., Lemerle J. Micellar structure of alkaline earth metal alkylarylsulphonate detergents // *Lubr. Sci.* 1989. V. 1. N 3. P. 207–218. <https://doi.org/10.1002/ls.3010010302>
- [26] Delfort B., Daoudal B., Barré L. Particle size determination of (functionalized) colloidal calcium carbonate by small angle X-ray scattering — relation

- with antiwear properties // *Tribol. Trans.* 1999. V. 42. N 2. P. 296–302.  
<https://doi.org/10.1080/10402009908982220>
- [27] *Giasson S., Espinat D., Palermo T.* Study of microstructural transformation of overbased calcium sulphonates during friction // *Lubr. Sci.* 1993. V. 5. N 2. P. 91–111.  
<https://doi.org/10.1002/lr.3010050203>
- [28] *Bodnarchuk M.S., Dini D., Heyes D.M., Breakspear A., Chahine S.* Molecular dynamics studies of overbased detergents on a water surface // *Langmuir.* 2017. V. 33. N 29. P. 7263–7270.  
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b00827>
- [29] *Cizaire L., Martin J. M., Le Mogne Th., Gresser E.* Chemical analysis of overbased calcium sulfonate detergents by coupling XPS, ToF-SIMS, XANES, and EFTEM // *Coll. Interfaces A: Physicochem. Eng. Asp.* 2004. V. 238. N 1–3. P. 151–158.  
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.02.015>
- [30] *Montanari L., Frigerio F.* Spin-probe ESR and molecular modeling studies on calcium carbonate dispersions in overbased detergent additives // *J. Colloid Interface Sci.* 2010. V. 348. N 2. P. 452–459.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.04.008>
- [31] *Bearchell C. A., Danks T. N., Heyes D. M., Moreton D. J., Taylor S. E.* Experimental and molecular modelling studies of overbased detergent particles // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2000. V. 2. P. 5197–5207. <https://doi.org/10.1039/b004361n>
- [32] *Bearchell C. A., Heyes D. M., Moreton D. J., Taylor S. E.* Overbased detergent particles: Experimental and molecular modelling studies // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001. V. 3. P. 4774–4783.  
<https://doi.org/10.1039/B103628A>
- [33] *Bodnarchuk M. S., Dini D., Heyes D. M., Chahine S., Edwards S.* Self-assembly of calcium carbonate nanoparticles in water and hydrophobic solvents // *J. Phys. Chem.* 2014. V. 118. N 36. P. 21092–21103.  
<https://doi.org/10.1021/jp502777m>
- [34] *Pu Y., Kang F., Zeng X.-F., Chen J.-F., Wang J.-X.* Synthesis of transparent oil dispersion of monodispersed calcium carbonate nanoparticles with high concentration // *AIChe J.* 2017. V. 63. N 9. P. 3663–3669. <https://doi.org/10.1002/aic.15729>
- [35] Pat. US 6,107,259 (publ. 2000). Oil soluble calcite overbased detergents and engine oils containing same.
- [36] *Costello M. T.* X-Ray diffraction of amorphous and crystalline overbased sulphonates // *Tribotest.* 2005. V. 11 N 3. P. 207–212.  
<https://doi.org/10.1002/tt.3020110304>
- [37] *Roman J.-P., Hoornaert P., Faure D., Biver C., Jacquet F., Martin J.-M.* Formation and structure of carbonate particles in reverse microemulsions // *J. Colloid Interface Sci.* 1991. V. 144. N 2. P. 324–339.  
[https://doi.org/10.1016/0021-9797\(91\)90398-R](https://doi.org/10.1016/0021-9797(91)90398-R)
- [38] *Chen Z., Chen F., Chen D.* Universal phase transformation mechanism and substituted alkyl length and number effect for the preparation of overbased detergents based on calcium alkylbenzene sulfonate // *Ind. End. Chem. Res.* 2013. V. 52. N 36. P. 12748–12762. <https://doi.org/10.1021/ie401415s>
- [39] *Кутузова Л. П., Зерзева И. М., Кравчук Г. Г., Сушко Н. Н.* Строение высокощелочных алкилсалицилатных присадок // *Хим. технология топлив и масел.* 2013. № 5. С. 26–39.
- [40] Pat. US 6,239,083 B1. (publ. 2001). Clarification method for oil dispersions comprising overbased detergents containing calcite.
- [41] *Mackwood W., Muir R.* Calcium sulfonate grease... One decade later // *NLGI Spokesman.* 1999. V. 63. N 5. P. 23–37.
- [42] *Жорник В. И., Ивахин А. В., Дудан А. В., Гуца А. А.* Структура и свойства пластичной смазки на основе сульфоната кальция // *Вестн. Полоцкого гос. ун-та. Сер. В.* 2015. № 11. С. 63–68.
- [43] *Кобылянский Е. В., Кравчук Г. Г., Македонский О. А., Ицук Ю. Л.* Строение сверхщелочных сульфонатных смазок // *Хим. технология топлив и масел.* 2002. № 2. С. 34–37.
- [44] *Кобылянский Е. В., Волошинец В. А., Кобылянский А. Е.* Исследование профатеритного и про-кальцитного механизмов карбонатации при получении сверх щелочных смазок // *Хим. технология топлив и масел.* 2014. № 2. С. 29–32.
- [45] *Kobylyansky E., Mishchuk O., Ishchuk Y.* The overbased lubricating grease: Regularities and peculiarities of properties // *Chem. & Chem. Technol.* 2011. V. 5. N 2. P. 231–239.  
<https://doi.org/10.23939/chcht05.02.231>
- [46] *Liu D., Zhang M., Zhao G., Wang X.* Tribological behavior of amorphous and crystalline overbased calcium sulfonate as additives in lithium complex grease // *Tribol. Lett.* 2012. V. 45. P. 265–273.  
<https://doi.org/10.1007/s11249-011-9884-5>
- [47] *Liu D., Zhao G., Wang X.* Tribological performance of lubricating greases based on calcium carbonate polymorphs under boundary lubrication condition // *Tribol. Lett.* 2012. V. 47. P. 183–194.  
<https://doi.org/10.1007/s11249-012-9976-x>
- [48] *Costa S. N., Freire C. N., Caetano E. W. S., Maia F. F., Barboza C. A., Fulco U. L., Albuquerque E. L.* DFT calculations with van der Waals interactions of hydrated calcium carbonate crystals  $\text{CaCO}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O}, 6\text{H}_2\text{O})$ : Structural, electronic, optical, and vibrational properties. // *J. Phys. Chem. A.* 2016. V. 120. N 28. P. 5752–5765.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b05436>
- [49] *Du H., Courrégelongue C., Xto J., Böhlen A., Steinacher M., Borca C. N., Huthwelker T., Amstad E.* Additives: Their influence on the humidity- and

- pressure-induced crystallization of amorphous  $\text{CaCO}_3$  // *Chem. Mater.* 2020. V. 32. N 10. P. 4282–4291.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c00975>
- [50] *Albéric M., Bertinetti L., Zou Z., Fratzl P., Habraken W., Politi Y.* The crystallization of amorphous calcium carbonate is kinetically governed by ion impurities in water // *Adv. Sci.* 2018. V. 5. N 5. P. 1701000. <https://doi.org/10.1002/adv.201701000>
- [51] *Du H., Amstad E.* Water: How does it influence the  $\text{CaCO}_3$  formation? // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2020. V. 59. N 5. P. 1798–1816.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201903662>
- [52] *Euw S. V., Azais Th., Manichev V., Laurent G., Pehau-Arnaudet G., Rivers M., Murali N., Kelly D. J., Falkowski P. G.* Solid-state phase transformation and self-assembly of amorphous nanoparticles into higher-order mineral structures // *J. Am. Chem. Soc.* 2020. V. 142. N 29. P. 12811–12825.  
<https://doi.org/10.1021/jacs.0c5591>
- [53] *Oral Ç. M., Ercan B.* Influence of pH on morphology, size and polymorph of room temperature synthesized calcium carbonate particles // *Powder Techn.* 2018. V. 339. P. 781–788.  
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.08.066>
- [54] *Du H., Steinacher M., Borca C., Huthwelker T., Murello A., Stellacci F., Amstad E.* Amorphous  $\text{CaCO}_3$ : Influence of the formation time on its degree of hydration and stability // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. V. 140. N 43. P. 14289–14299.  
<https://doi.org/10.1021/jacs.8b08298>
- [55] *Liu Z., Zhang Z., Wang Z., Jin B., Li D., Tao J., Tang R., De Yoreo J. J.* Shape-preserving amorphous-to-crystalline transformation of  $\text{CaCO}_3$  revealed by in situ TEM // *Proc. Nat. Acad. Sci.* 2020. V. 117. N 7. P. 3397–3404.  
<https://doi.org/10.1073/pnas.1914813117>
- [56] *Liu Y., Xu H., Wu G.* Synthesis of calcite superstructures using water reducer as adjuster // *ChemistrySelect.* 2020. V. 5. N 31. P. 9709–9713.  
<https://doi.org/10.1002/slct.202002613>
- [57] *Qiao L., Zizak I., Zaslansky P., Ma Y.* The crystallization process of vaterite microdisc mesocrystals via proto-vaterite amorphous calcium carbonate characterized by cryo-X-ray absorption spectroscopy // *Crystals.* 2020. V. 10. P. 750.  
<https://doi.org/10.3390/cryst10090750>
- [58] *Raiteri P., Gale J. D.* Water is the key to nonclassical nucleation of amorphous calcium carbonate // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. V. 132. N 49. P. 17623–17634.  
<https://doi.org/10.1021/ja108508k>
- [59] *Sun R., Tai C.-W., Strömme M., Cheung O.* The effects of additives on the porosity and stability of amorphous calcium carbonate // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2020. V. 292. P. 109736.  
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109736>
- [60] *Zeng Y., Cao J., Wang Z., Guo J., Lu J.* The formation of amorphous calcium carbonate and its transformation mechanism to crystalline  $\text{CaCO}_3$  in laminar microfluidics // *Cryst. Growth Des.* 2018. V. 18. N 3. P. 1710–1721.  
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b01634>
- [61] *Khoushani M. F., Chevrier D. M., Guttlein P., Hauser K., Zhang P., Heldin N., Gebauer D.* Disordered amorphous calcium carbonate from direct precipitation // *CrystEngComm.* 2015. V. 17. N 26. P. 4842–4849.  
<https://doi.org/10.1039/c5ce00720h>
- [62] *Stephens C. J., Ladden S. F., Meldrum F. C., Christenson K. H.* Amorphous calcium carbonate is stabilized in confinement // *Adv. Func. Mater.* 2010. V. 20. N 13. P. 2108–2115.  
<https://doi.org/10.1002/adfm.201000248>
- [63] *Leukel S., Panthöfer M., Mondeshki M., Kieslich G., Wu Y., Krautwurst N., Tremel W.* Trapping amorphous intermediates of carbonates — a combined total scattering and NMR study // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. V. 140. N 44. P. 14638–14646.  
<https://doi.org/10.1021/jacs.8b06703>
- [64] *Bertheville B., Deroide B., Zanchetta J. V.* Spectroscopic studies and electronic properties of heat treated calcium sulphonate // *Lubr. Sci.* 1994. V. 6. N 3. P. 229–245.  
<https://doi.org/10.1002/ls.3010060303>
- [65] *Kang S. H., Hirasawa I., Kim W.-S., Choi C. K.* Morphological control of calcium carbonate crystallized in reverse micelle system with anionic surfactants SDS and AOT // *Coll. Interface Sci.* 2005. V. 288. N 2. P. 496–502.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.03.015>
- [66] *Noel E. H., Kim Y.-Y., Charnock J. M., Meldrum F. C.* Solid state crystallization of amorphous calcium carbonate nanoparticles leads to polymorph selectivity // *CrystEngComm.* 2013. V. 15. N 4. P. 697–705.  
<https://doi.org/10.1039/c2ce26529j>
- [67] *Xto J. M., Borca C. N., van Bokhoven J. A., Huthwelker T.* Aerosol-based synthesis of pure and stable amorphous calcium carbonate // *Chem. Commun.* 2019. V. 55. N 72. P. 10725–10728.  
<https://doi.org/10.1039/c9cc03749g>
- [68] *Nan Z., Chen X., Yang Q., Wang X., Shi Z., Hou W.* Structure transition from aragonite to vaterite and calcite by assistance of SDBS // *J. Colloid Interface Sci.* 2008. V. 325. N 2. P. 331–336.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.05.045>
- [69] *Aikin A. A.* The art of manufacturing grease. Research is ongoing to develop improved products // *Tribol. Lubr. Technol.* 2020. V. 76. N 6. P. 44–46.
- [70] *McGuire N.* Lithium's changing landscape. Marketers of lithium grease thickeners can expect a little turbulence in the 2020 s. // *Tribol. Lubr. Technol.* 2020. V. 76. N 2. P. 32–39.

- [71] *Fan X., Li W., Zhu M., Xia Y., Wang J.* Probing the effect of thickener on tribological properties of lubricating greases // *Tribol. Int.* 2017. V. 118. P. 128–139. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2017.09.025>
- [72] *Fish G.* Calcium sulfonate greases. Performance and applications overview. White Paper Lubrisense. 2014. N 16. 12 p.
- [73] Pat. US 4,560,489 (publ. 1985). High performance calcium borate modified overbased calcium sulfonate complex greases.
- [74] *Muir R. J.* High performance calcium sulfonate complex lubricating grease // *NLGI Spokesman*. 1988. V. 52. N 4. P. 140–146.
- [75] *Denis R., Sivik M.* Calcium sulfonate grease-making process // *NLGI Spokesman*. 2009. V. 73. N 5. P. 30–37.
- [76] *Kimura Y., Takemura K., Araki J., Kojima H.* Study of synthetic oil based calcium sulfonate complex greases // *NLGI Spokesman*. 2006. V. 70. N 9. P. 20–26.
- [77] *Hunt M. W.* Structurally-modified overbased metal salt dispersion for rust-preventive coatings // *Lubr. Eng.* 1975. V. 31. N 4. P. 183–186.
- [78] *Gow G.* Thickeners in the grease matrix market and product trends. Axel Christensson White Paper Series. Lubrisens™ 2, 2005.
- [79] *Komatsuzaki S.* Prospects of grease lubrication // *Jpn J. Tribol.* 2002. V. 47. N 1. P. 1–11.
-