

Elżbieta ROGOŚ*

BIODEGRADOWALNE OLEJE SMAROWE DO PRZELOTOWYCH UKŁADÓW SMAROWANIA

BIODEGRADABLE LUBRICANTS FOR TOTAL LOSS SYSTEMS

Słowa kluczowe:

oleje roślinne, olej gorczycowy, właściwości przeciwzużyciowe, właściwości przeciwzatarciowe, właściwości fizykochemiczne

Key words:

vegetable oils, mustard oil, antiwear properties, extreme-pressure properties, physicochemical properties

Streszczenie

Przedstawiono wyniki badań kompozycji olejowych o klasie lepkości ISO VG 32, 46 i 68, przeznaczonych do stosowania w przelotowych układach smarowania. Bazą kompozycji była mieszanina oleju gorczycowego z olejem rycynowym lub estrami metylowymi oleju rzepakowego. Oceniono właściwości przeciwzużyciowe, przeciwzatarciowe, fizykochemiczne i ekologiczne produktów. Dla porównania zbadano takie same właściwości olejów maszynowych rodzaju AN przeznaczonych do smarowania przelotowego maszyn i urządzeń.

* Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Pułaskiego 6/10, 26-600 Radom, Polska.

Stwierdzono, że wytworzone kompozycje olejowe charakteryzowały się takimi samymi lub wyższymi od produktów komercyjnych właściwościami przeciwwzyciowymi i przeciwwzatarciowymi, lepkościowo-temperaturowymi, przeciwwkorozyjnymi, przeciwwpiennymi i termooksydacyjnymi. Mogły być stosowane w przelotowych układach smarowania pracujących w zmiennych warunkach klimatycznych, np. mechanizmów smarowania mgłą olejową w leśnictwie i sadownictwie czy osi pojazdów szynowych.

WPROWADZENIE

Skojarzenia trące maszyn są smarowane indywidualnie lub grupowo poprzez układy smarowania obiegowego lub przelotowego. Zastosowanie określonego sposobu smarowania uwarunkowane jest względami eksploatacyjnymi, konstrukcyjnymi lub ekonomicznymi [L. 1, 2]. Przelotowe układy smarowania (ze stratą środka smarowego) znalazły zastosowanie w przypadkach, w których stosowanie układów obiegowych jest konstrukcyjnie trudne do rozwiązania lub zbyt kosztowne. Układy smarowania przelotowego pozwalają na efektywne smarowanie pojedynczych skojarzeń trących oraz kilku skojarzeń zgrupowanych w niewielkiej przestrzeni. W większości przypadków smarowanie tego typu jest realizowane za pomocą indywidualnych rozwiązań konstrukcyjnych. Zasadniczą cechą smarowania przelotowego jest często jednokrotne przejście środka smarowego przez smarowane skojarzenia trące i usunięcie go do otoczenia, czasami do specjalnego zbiornika. Układy smarowania przelotowego znalazły zastosowanie m.in. do smarowania otwartych przekładni zębatych, łożysk ślizgowych, łożysk podpór silników turbinowych, mechanizmów smarowania mgłą olejową, przekładni linowych i łańcuchowych, łożysk ślizgowych, osi pojazdów szynowych [L. 3, 4]. Mając na względzie nieuniknioną interakcję środków smarowych ze środowiskiem, w tego typu układach smarowania uzasadnione jest stosowanie produktów o niewielkiej szkodliwości ekologicznej: biodegradowalnych i nietoksycznych. Do wytwarzania tego rodzaju produktów najczęściej używa się olejów roślinnych, surowców łatwo odnawialnych, charakteryzujących się znikomym zagrożeniem zdrowotnym i łatwością rozkładu biologicznego [L. 5÷9]. Spośród olejów roślinnych w Europie najczęściej wykorzystywany jest olej rzepakowy. Charakteryzuje się on m.in. wysokimi właściwościami przeciwwzyciowymi, przeciwwpiennymi, lepkościowo-temperaturowymi, wysoką temperaturą zapłonu [L. 10, 11]. Zbliżonym do oleju rzepakowego poziomem właściwości fizykochemicznych charakteryzuje się olej z nasion gorczycy, uboczny produkt powstający przy produkcji musztardy. Ze względu na wysoką zawartość kwasu erukowego (ok. 38%) nie może być on wykorzystany do celów spożywczych. Może jednak znaleźć zastosowanie techniczne [L. 12, 13].

Do smarowania przelotowych maszyn i układów z nimi współpracujących stosowane są oleje grupy A (wg PN-ISO 6743-1:2009). Stanowi je grupa olejów smarowych o zróżnicowanych właściwościach, w zależności od spełnianych funkcji i warunków pracy. Najbardziej rozpowszechnione są oleje maszynowe o symbolu AN, przeznaczone do smarowania elementów roboczych maszyn i urządzeń przemysłowych, takich jak np. łożyska, prowadnice, przekładnie itp., w szerokim zakresie obciążeń i prędkości przemieszczania współpracujących powierzchni. W zależności od warunków pracy stosowane są oleje o klasie lepkości ISO VG 32÷320. Bazą do ich wytworzenia są rafinowane oleje mineralne [L. 3].

W artykule przedstawiono wyniki badań właściwości smarnych i fizykochemicznych kompozycji olejów maszynowych wytworzonych na bazie oleju z gorczycy.

PRZEDMIOT I METODY BADAŃ

Przedmiotem badań były oleje maszynowe o różnej klasie lepkości wytworzone na bazie mieszaniny oleju gorczycowego z estrami metylowymi oleju rzepakowego (ISO VG 32) lub olejem rycynowym (ISO VG 46 i 68). Z uwagi na niewystarczające właściwości termooksydacyjne, smarne i niskotemperaturowe, skład chemiczny baz olejowych uzupełniono o odpowiednie dodatki. Równolegle badano komercyjne mineralne oleje maszynowe grupy AN o takich samych klasach lepkości. Oceniono właściwości smarne i fizykochemiczne olejów. Badania właściwości smarnych prowadzono zgodnie z wymaganiami normy PN-C-04147:1976 oraz metodą opracowaną w ITeE – PIB, realizowaną dzięki zastosowaniu zmodyfikowanego urządzenia czterokulowego T-02, pod wzrastającym w sposób ciągły obciążeniem [L. 14]. W obu przypadkach elementami testowymi były kulki o średnicy $\frac{1}{2}$ ", wykonane ze stali łożyskowej 100Cr6. Metodą normatywną wyznaczano wielkość średnicy skazy na kulkach (przy stałym obciążeniu 392,1 N, prędkości 1450 obr./min., czasie 1 h) oraz obciążenie zespawania, natomiast za pomocą urządzenia T-02 – wartość obciążenia zacierającego oraz granicznego nacisku zatarcia (przy prędkości obrotowej wrzeciona 500 obr./min, prędkości narastania obciążenia 409 N/s, początkowym obciążeniu wężła tarcia 0 N, w temperaturze 20°C). Jako wynik końcowy podano średnią arytmetyczną z trzech pomiarów nieobarczonych błędem grubym. Po wykonaniu badań przy liniowo narastającym obciążeniu wężła tarcia oceniono powierzchnie śladów tarcia, wykorzystując skaningowy mikroskop elektronowy z rentgenowskim mikroanalizatorem dyspersji energii SEM/EDS.

Właściwości fizykochemiczne olejów wyznaczano z wykorzystaniem metod normatywnych przeznaczonych dla olejów mineralnych. Oceniono: lepkość kinematyczną wg PN-EN ISO 3104:2004, wskaźnik lepkości wg PN ISO 2909:2009, temperaturę zapłonu wg PN-EN ISO 2592:2008, temperaturę

krzepnięcia wg PN ISO 3016:2005, liczbę kwasową wg PN-ISO 6619:2011, działanie korodujące na stal i miedź wg PN-EN ISO 2160:2004 oraz skłonność do pienienia wg PN-ISO 6247:2009. Do oceny biodegradacji wytypowano metodę CEC L-33-T-94, powszechnie stosowaną do olejów przemysłowych.

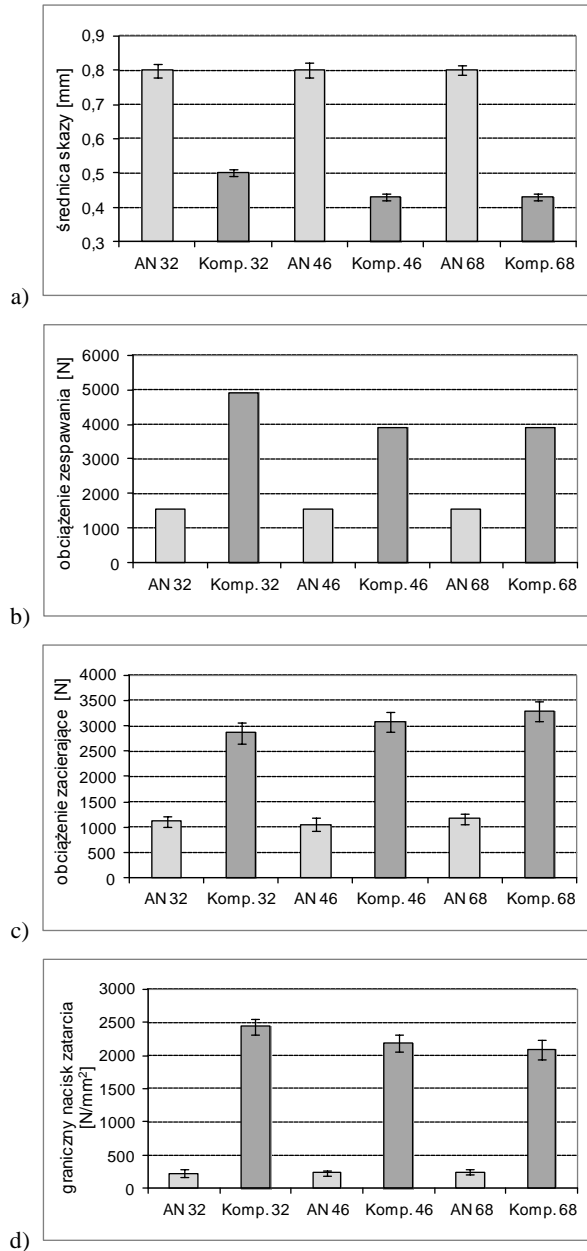
W celu zbadania odporności na działanie tlenu i temperatury przeprowadzono procesy starzenia wytworzonych kompozycji olejowych w warunkach laboratoryjnych. Badania prowadzono w łaźni oksydacyjnej, w temperaturze $85\pm 2^{\circ}\text{C}$, w czasie 208 h, wobec katalizatora miedzanego, przy przepływie powietrza $15\text{ dm}^3/\text{h}$ i wielkości próbki 75 g. Miarą odporności oksydacyjnej były zmiany lepkości kinematycznej i liczby kwasowej badanych produktów.

WYNIKI BADAŃ I Dyskusja

Badania właściwości smarnych wykazały, że opracowane kompozycje olejowe charakteryzowały się zdecydowanie lepszymi właściwościami przeciwzużyciowymi i przeciwzatarciowymi niż produkty komercyjne. Wyznaczono dla nich wyższe niż dla olejów maszynowych rodzaju AN wartości wszystkich wyznaczanych wskaźników: średnicy skazy na kulkach testowych, obciążenia zespawania i zacierającego oraz granicznego nacisku zatarcia (**Rys. 1**).

Wytworzone kompozycje olejowe bardziej skutecznie chroniły węzeł tarcia przed zużyciem niż komercyjne oleje maszynowe. Po badaniu każdej z kompozycji wyznaczono mniejsze zużycie węzła tarcia niż po badaniu produktów komercyjnych. Średnice skazy na kulkach przyjmowały wartości o $37\div 46\%$ mniejsze (**Rys. 1a**). Ocena właściwości przeciwzatarciowych przeprowadzona przy skokowo narastającym obciążeniu węzła tarcia wykazała, że podczas badań kompozycji olejowych na bazie olejów roślinnych zatarcie węzła następowało przy wyższym obciążeniu niż dla olejów komercyjnych. Wytworzone kompozycje charakteryzowały się $2,5\div 3$ -krotnie wyższymi wartościami obciążenia zespawania niż oleje maszynowe rodzaju AN (**Rys. 1b**).

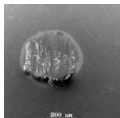




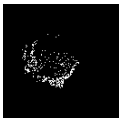
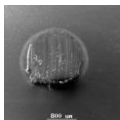

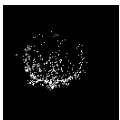
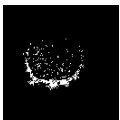
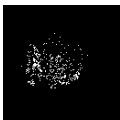
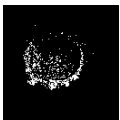
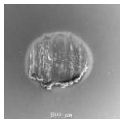

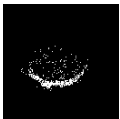
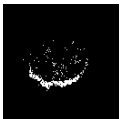
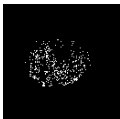
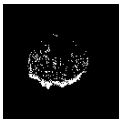
Ocena właściwości przeciwzatarciowych przy liniowo narastającym obciążeniu testowego węzła tarcia wykazała, że opracowane kompozycje charakteryzowały się wyższą od olejów maszynowych trwałością filmu smarowego i wyższą zdolnością do ochrony przeciwzużyciowej elementów trących w warunkach wysokich obciążeń jednostkowych. Po badaniu opracowanych kompozycji wyznaczono $2,5\div 3$ -krotnie wyższe wartości obciążenia zacierającego niż po badaniu olejów komercyjnych (**Rys. 1c**). Z kolei wartości granicznego nacisku zatarcia kompozycji wytworzonych na bazie olejów roślinnych $9\div 10$ -krotnie przewyższały wartości wyznaczone dla komercyjnych olejów maszynowych (**Rys. 1d**). Wskazywało to na zdecydowanie łagodniejszy przebieg i mniejsze skutki zacierania testowego węzła tarcia smarowanego wytworzonymi kompozycjami olejowymi.

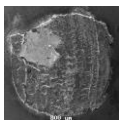

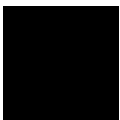
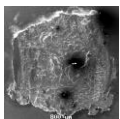

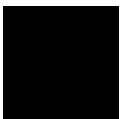
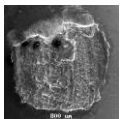

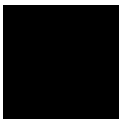


Rys. 1. Wartości: a) średnicy skazy, b) obciążenia zespawania, c) obciążenia zacierającego i d) granicznego nacisku zatarcia wyznaczone dla olejów maszynowych rodzaju AN i wytworzonych kompozycji olejowych

Fig. 1. The results obtained for machinery oils of category AN and manufactured oils: a) wear scar diameter, b) weld point, c) scuffing load, d) limiting pressure of seizure

Na **Rys. 2** przedstawiono obrazy skaningowe śladów zużycia oraz mapy rozmieszczenia wybranych pierwiastków na kulkach testowych po badaniach wytworzonych kompozycji i olejów maszynowych rodzaju AN, przeprowadzonych przy liniowo narastającym obciążeniu.

	Obraz SEM	C	O	P	S	Zn
Komp VG 32						
Komp VG 46						
Komp. VG 68						

	Obraz SEM	C	O
AN 32			
AN 46			
AN 68			

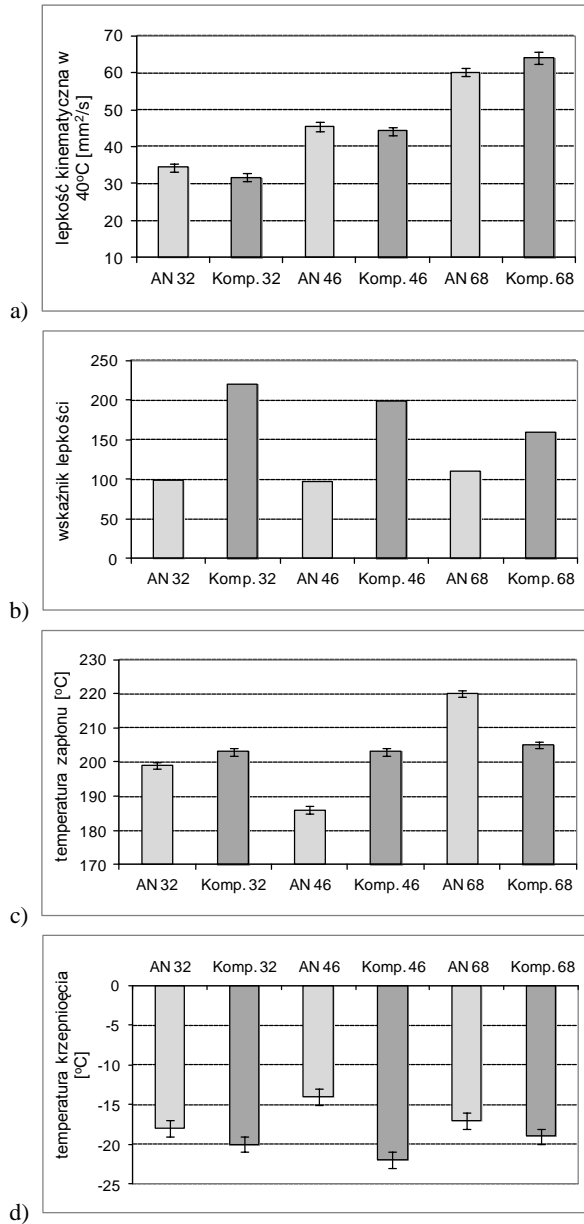
Rys. 2. Obraz skaningowy i mapy rozmieszczenia wybranych pierwiastków na powierzchni śladów tarcia powstałych na kulkach po badaniu: a) wytworzonych kompozycji olejowych, b) olejów maszynowych rodzaju AN

Fig. 2. Scanning electron microscope image of the wear scar and energy dispersive spectrometer maps of selected of chemical elements after testing: a) manufactured oils and b) machinery oils of category AN

Ślady zużycia powstałe na kulkach po badaniu roślinnych kompozycji olejowych oraz olejów maszynowych AN były zdecydowanie różne (**Rys. 2**). Ślady po badaniu kompozycji były wyraźnie mniejsze, miały łagodniejszą powierzchnię. Widać było na nich wyraźne ślady tarcia bez narostów i zgrubień. Natomiast ślady powstałe po badaniu olejów maszynowych AN miały rozbudowaną strukturę. Obecne w nich były liczne bruzdy i narosty wskazujące na adhezyjny charakter niszczenia warstwy wierzchniej. Widoczne były ubytki materiału podłoża.

Badania rozkładu pierwiastków na powierzchni tarcia wykazały obecność węgla, tlenu, fosforu, siarki i cynku w śladach powstałych po badaniu roślinnych kompozycji olejowych. W śladach tarcia powstałych po badaniu olejów maszynowych AN stwierdzono jedynie obecność niewielkiej ilości węgla. Pierwiastki obecne w śladach tarcia pochodziły z dodatków wprowadzonych do kompozycji olejowych. Ich znaczny udział świadczył o tworzeniu się w warunkach zacierania związków tych pierwiastków z powierzchnią metalu i konstytuowaniu się przeciwzużyciowej warstwy wierzchniej. Efektem tego była znaczna redukcja zużycia i łagodniejszy przebieg zacierania węzła tarcia smarowanych kompozycjami olejowymi. Brak siarki, fosforu i cynku w śladach tarcia powstałych po badaniu olejów maszynowych AN wskazywał na brak w nich dodatków smarnych.

Właściwości fizykochemiczne kompozycji wytworzonych na bazie olejów roślinnych i komercyjnych olejów maszynowych AN przedstawiono na **Rys. 3** i w **Tab. 1**. Kompozycje na bazie olejów roślinnych charakteryzowały się dobrymi właściwościami fizykochemicznymi (**Rys. 3** i **Tab. 1**). Uzyskane wartości ocenionych wskaźników były takie same lub wyższe od uzyskanych po badaniu olejów maszynowych AN. Lepkość kompozycji olejowych i olejów maszynowych była zbliżona, jednak dla kompozycji wyznaczono 1,5–2-krotnie wyższe wartości wskaźnika lepkości. Wskazywało to na mniejszą tendencję kompozycji roślinnych do zmiany lepkości wraz ze zmianą temperatury, co jest bardzo korzystne dla eksploatacji. Kompozycje na bazie olejów roślinnych charakteryzowały się korzystniejszymi od olejów maszynowych wartościami temperatury zapłonu i krzepnięcia. Jedynie dla kompozycji olejowej VG 68 wyznaczono mniejszą wartość temperatury zapłonu niż dla oleju maszynowego o tej samej klasie lepkości. W pozostałych przypadkach były to wartości wyższe o 4–17°C (temperatura zapłonu) lub niższe o 2–8°C (temperatura krzepnięcia). Żadna z kompozycji, podobnie do olejów maszynowych AN, nie wykazywała tendencji do tworzenia piany. Nie działała korozyjnie na stal i miedź.



Rys. 3. Wartości: a) lepkości kinematycznej, b) wskaźnika lepkości, c) temperatury zapłonu i d) temperatury krzepnięcia wyznaczone dla olejów maszynowych rodzaju AN i wytworzonych kompozycji olejowych

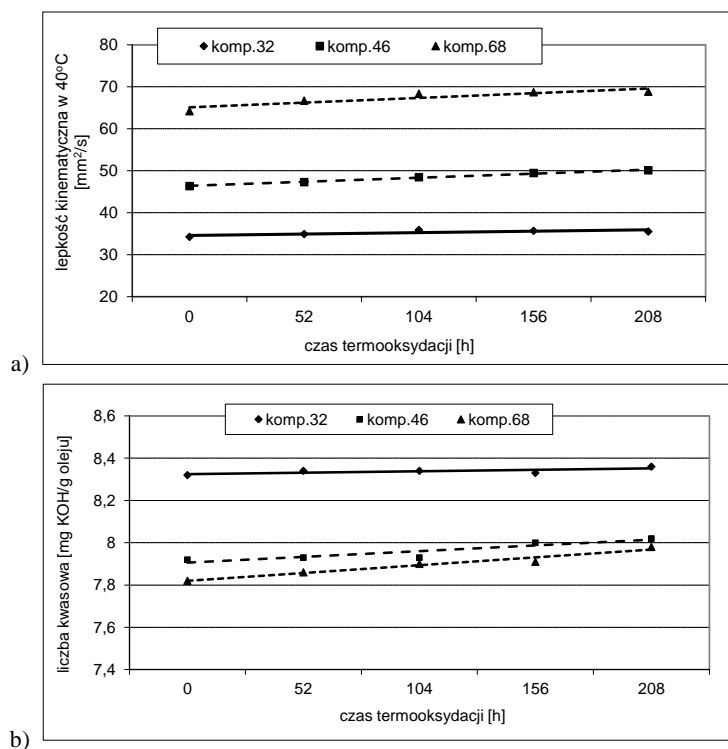
Fig. 3. The results obtained for machinery oils of category AN and manufactured oils: a) viscosity, b) viscosity index, c) flash point and d) flow temperature

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne olejów maszynowych rodzaju AN i wytworzonych kompozycji olejowych

Table 1. Physicochemical properties of for machinery oils of category AN and manufactured oils

Właściwość	Komp. VG 32	AN 32	Komp. VG 46	AN 46	Komp. VG 68	AN 68
Działanie korodujące na miedź, 120°C, 3 h, stopień korozji	1	1	1	1	1	1
Działanie korodujące na stal, 120°C, 3 h, stopień korozji	brak korozji	brak korozji	brak korozji	brak korozji	brak korozji	brak korozji
Odporność na pienienie, 25/95/25°C, obj. piany, cm ³	30/10/30 00/00/00	30/20/10 00/00/00	30/20/30 00/00/00	20/10/10 00/00/00	00/00/00 00/00/00	20/00/10 00/00/00

Kompozycje na bazie olejów roślinnych wykazały wysoką odporność na działanie tlenu i temperatury (Rys. 4).



Rys. 4. Zmiany: a) lepkości kinematycznej i b) liczby kwasowej kompozycji olejowych na bazie olejów roślinnych

Fig. 4. The change of: a) viscosity and b) total acid number of compositions on the basis of vegetable oils

Po 208 godzinach termooksydacji wartości lepkości i liczby kwasowej kompozycji pozostały na zbliżonym do początkowego poziomie lub zmieniły się w niewielkim stopniu. Dla kompozycji VG 32 lepkość zwiększyła się o ok. 3,5%, dla kompozycji VG 46 o ok. 6,5%, a dla kompozycji VG 68 o ok. 8%. Po zakończeniu procesu wartości lepkości wszystkich kompozycji olejowych nadal zawierały się w granicach wyznaczonych dla odpowiadających im klas lepkości. Podczas termooksydacji praktycznie nie zmieniały się wartości liczby kwasowej kompozycji. Największy 2% wzrost wartości parametru stwierdzono dla kompozycji VG 68.

Opracowane kompozycje olejowe charakteryzowały się wysoką podatnością na rozkład biochemiczny (**Tab. 2**).

Tabela 2. Stopień biodegradacji wytworzonych kompozycji olejowych

Table 2. Biodegradation of the manufactured oils

	Symbol kompozycji olejowej		
	32	46	68
Stopień biodegradacji [%]	87,0	83,5	86,5

Po 21 dniach testów stopień biodegradacji wytworzonych kompozycji olejowych zawierał się w granicach 83,5–87% i znacznie przewyższał biodegradację olejów mineralnych (20–35%) [**L. 1**]. Każda z kompozycji spełniała kryteria biodegradacji olejów przemysłowych, wg których stopień biodegradacji powyżej 80% pozwala na zaliczenie ich do produktów łatwo rozkładalnych na drodze biologicznej.

PODSUMOWANIE

Przedstawione wyniki badań pokazały, że opracowane kompozycje na bazie olejów roślinnych charakteryzowały się zbliżonymi, a w niektórych przypadkach lepszymi właściwościami funkcjonalnymi od komercyjnych olejów maszynowych rodzaju AN. Dotyczy to przede wszystkim właściwości smarnych, charakteryzowanych za pomocą wskaźników opisujących właściwości przeciwzużyciowe i przeciwtarciowe oraz właściwości fizykochemicznych. Opracowane kompozycje wykazywały zdecydowanie mniejszą podatność na zmiany lepkości wraz ze zmianą temperatury, co ma szczególne znaczenie dla eksploatacji na wolnym powietrzu w zmiennych warunkach temperatury. Charakteryzowały się bardzo wysoką temperaturą zapłonu i stosunkowo niską krzepnięciem. Podobnie jak oleje maszynowe nie wykazywały działania korodującego na miedź i stal oraz tendencji do tworzenia piany. Wykorzystanie produktów roślinnych w charakterze baz oraz zestawu dodatków charakteryzujących się niską ekotoksycznością i wysoką efektywnością działania zapewniło wysoki sto-

pień biodegradacji produktów finalnych oraz dobrą odporność termooksydacyjną.

Można stwierdzić, że wytworzone kompozycje olejowe mogą być stosowane jako oleje maszynowe o podwyższonych właściwościach przeciwzużyciowych i przeciwzatarciowych. Ze względu na korzystne właściwości funkcjonalne mogą znaleźć zastosowanie jako zamienniki produktów naftowych. Z uwagi na wysoką zdolność do biochemicznego rozkładu powinny być stosowane w tych gałęziach gospodarki, w których istnieje niebezpieczeństwo interakcji środków smarowych ze środowiskiem. Są to głównie urządzenia i maszyny pracujące na wolnym powietrzu z otwartymi systemami smarowania, w których dochodzi do niekontrolowanego i nieuniknionego przedostawania się środka smarowego do środowiska naturalnego.

BIBLIOGRAFIA

1. Podniadło A.: Paliwa, oleje i smary w ekologicznej eksploatacji. WNT, Warszawa 2002.
2. Kałdoński T.: Tribologia i płyny eksploatacyjne. WAT, Warszawa 1995.
3. Przemysłowe środki smarne. Materiały firmy Total.
4. Lawrowski Z.: Technika smarowania. PWN, Warszawa, 1996, 212 s.
5. Carlsson A.S.: Plant oils as feedstock alternatives to petroleum – A short survey of potential oil crop platforms. *Biochemie*, 2009, 91, s. 665–670.
6. Ting Chen-Ching, Chen Chien-Chin.: Viscosity and working efficiency analysis of soybean oil based bio-lubricants. *Measurement*, 2011, 44, s. 1337–1341.
7. Bartz W.J.: Ecotribology: environmentally acceptable tribological practices. *Tribology International*. 2006, 39, s. 728÷733.
8. Havet L. i inni.: Tribological characteristics of some environmentally friendly lubricants. *Wear*, 2001, 248, s. 140÷146.
9. Pettersson A.: High-performance base fluids for environmentally adapted lubricants. *Tribology International*, 2007, 40, s. 638÷645.
10. Szlajko U., Fiszer S.: Modyfikacja chemiczna olejów roślinnych w aspekcie ich wykorzystania w produkcji paliw silnikowych i środków smarowych. *Przemysł Chemiczny* 2003, 1, s. 18÷21.
11. Kształtowanie funkcjonalnych właściwości odtwarzalnych baz olejowych przeznaczonych na wybrane ciecze robocze. Sprawozdanie z realizacji projektu badawczego nr N N205 131035, ITeE – PIB, Radom 2010.
12. Rudko T. i inni.: Wpływ smarowych mieszanin olejowo-estrowych na temperaturę układu tnącego pilarki spalinowej. *Acta Agrophysica*, 2010, 16, s. 163–173.
13. Bhawna Chugh, Kamal Dhawan: Storage studies on mustard oil blends. *Journal of Food Science and Technology*, 2014, 51 (4), s. 762–767.
14. Tuszyński W., Michalczewski R., Piekoszewski W., Szczerek M.: Effect of ageing automotive gear oils on scuffing and pitting. *Tribology International* 2008, t. 41, s. 875–888.

Praca naukowa wykonana w ramach realizacji Programu Strategicznego pn. „Innowacyjne systemy wspomagania technicznego zrównoważonego rozwoju gospodarki” w Programie Operacyjnym Innowacyjna Gospodarka.

Summary

The objects of this study were oils for total loss systems with ISO VG 32, 46, and 68 viscosity grade. The oils were manufactured based on mixture of mustard oil with castor oil or rapeseed-methyl-ester. Antiwear, extreme-pressure, and physicochemical properties of these oils were assessed. They were compared to “classical” mineral-based machinery oils of category AN.

The results indicated that the vegetable-based oils were comparable to the mineral oils and they can be used as their substitute.