

**Karolina DZIOSA^{*}, Monika MAKOWSKA^{*},
Marian GRĄDKOWSKI^{*}**

WŁAŚCIWOŚCI TRIBOLOGICZNE ELEMENTÓW POKRYTYCH POWŁOKAMI WC/C SMAROWANYCH PODCZAS TARCIA OLEJEM Z ALG

TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF WC/C-COATED ELEMENTS LUBRICATED DURING FRICTION WITH ALGAE OIL

Słowa kluczowe:

olej z alg, olej rzepakowy, powłoki WC/C, właściwości przeciwzużyciowe, właściwości przeciwtarciowe

Key words:

algae oil, rapeseed oil, coatings WC/C, antiwear properties, extreme pressure properties

Streszczenie

Zbadano właściwości smarne oleju uzyskanego z alg i porównano je z właściwościami smarnymi komercyjnego oleju rzepakowego. W badaniach stosowano olej z alg wytworzony na Uniwersytecie Warmińsko-Mazurskim w Olsztynie. Właściwości tribologiczne oceniano na podstawie granicznego obciążenia zu-

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

życia (G_{oz}) oraz obciążenia zacierającego (P_t). Badania przeprowadzono z wykorzystaniem aparatu czterokulowego, w którym elementy węzła tarcia (kulki ze stali o średnicy 1/2") pokryto powłokami typu WC/C o grubości $\sim 2 \mu\text{m}$. W takim skojarzeniu materiałowym olej z alg charakteryzuje się lepszymi właściwościami smarnymi niż olej rzepakowy zarówno pod względem działania przeciwwzuźyciowego, jak i przeciwwzartarciowego. Uzasadnione jest więc rozważanie oleju z alg jako zamiennika olejów roślinnych w zastosowaniach technicznych, np. przy komponowaniu ekologicznych materiałów smarowych przeznaczonych do smarowania węzłów tarcia z elementami pokrytymi powłokami WC/C.

WPROWADZENIE

W technice smarowniczej powszechnie wykorzystuje się materiały uzyskiwane z ropy naftowej. Główną wadą takiego rozwiązania jest zużywanie surowców nieodnawialnych oraz wprowadzenie do środowiska dodatkowych ilości węgla, którego lotne związki mają znaczący wpływ na globalny efekt cieplarniany, zaś ciekłe i stałe – szkodzą środowisku wodne i gleby [L. 1]. Wiele produktów ropopochodnych jest toksycznych lub szkodliwych, a po przeniknięciu do ekosystemu zaburzają jego równowagę przez długi czas. Rosnące zapotrzebowanie na zaawansowane materiały eksploatacyjne oraz nasilający się problem zanieczyszczenia środowiska naturalnego skłaniają inżynierów do poszukiwania ekologicznych zamienników materiałów uzyskiwanych z ropy naftowej. Działania te mają na celu przede wszystkim zmniejszenie sumarycznej emisji CO_2 do atmosfery, dlatego też koncentrują się wokół zastąpienia paliw silnikowych biopaliwami. Wzrasta także intensywność prac nad zastąpieniem naftowych składników płynów eksploatacyjnych biodegradowalnymi substancjami uzyskiwanymi z biomasy [L. 1–2]. W tym względzie szczególne zainteresowanie skupione jest na możliwości wykorzystania olejów roślinnych jako zamienników olejów mineralnych. Wzrost zapotrzebowania na oleje roślinne, przetwarzane na biopaliwa czy środki smarne, prowadzi do ich deficytu na rynku i w konsekwencji wzrostu cen żywności. Z tego względu UE planuje od 2020 r. zakazanie używania jadalnych części roślin do celów technicznych [L. 3]. Jednym z możliwych rozwiązań w tym zakresie jest wykorzystanie roślin pozostających obecnie poza obszarem zainteresowania przemysłu spożywczego [L. 4]. Źródłem takich surowców odnawialnych mogą być także algi, które są grupą organizmów jedno- lub wielokomórkowych, samożywnych, żyjących w środowiskach wodnych lub miejscach wilgotnych.

Algi rozwijają się w postaci jednorodnych lub mało zróżnicowanych komórek zgromadzonych w plechy o wielkości od kilku mikrometrów do kilku metrów [L. 5]. W procesie wzrostu algi zużywają dwutlenek węgla z atmosfery i produkują bogatą w różnorodne składniki biomasę [L. 2, 5, 6]. W zależności

od przewidywanych zastosowań istotny jest dobór odpowiedniego gatunku bądź szczepu mikroglonów z uwzględnieniem tempa ich wzrostu, ilości i jakości wytwarzanych lipidów oraz wytrzymałości na stres mechaniczny. Do produkcji biopaliw najczęściej wykorzystuje się glony słodkowodne, m.in. *Chlorella sp.* i *Scenedesmus sp.* [L. 7]. Odpowiednie sterowanie procesami uprawy tego rodzaju glonów pozwala na zintensyfikowanie produkcji pożądaných metabolitów, np. kwasów tłuszczowych, które mogą wchodzić w skład płynów eksploatacyjnych [L. 8–9]. Materiały smarowe wytwarzane z użyciem uzyskanych w ten sposób lipidów są produktami ekologicznymi ulegającymi biodegradacji po okresie użytkowania.

Wyniki dotychczasowych prac wskazują, iż właściwości smarne oleju z alg w skojarzeniu tribologicznym stal–stal tylko nieznacznie ustępują właściwościom oleju rzepakowego [L. 10]. Po dopracowaniu odpowiedniej receptury olej ten mógłby stanowić zamiennik oleju rzepakowego podczas smarowania określonych węzłów tarcia. Nie są jednak znane charakterystyki tribologiczne elementów pokrytych powłokami niskotarciowymi smarowanymi podczas tarcia olejem z alg. Z literatury naukowej [L. 11] wiadomo, że problem smarowania elementów z powłokami typu WC/C wciąż nie znajduje zadowalającego rozwiązania. Wydaje się więc zasadne sprawdzenie przydatności oleju z alg do smarowania tego rodzaju węzłów tarcia, zwłaszcza że takie ważne – z technicznego punktu widzenia – właściwości, jak lepkość kinematyczna i wskaźnik lepkości, a także skład chemiczny lipidów i gęstość, są na tyle zbliżone do właściwości oleju rzepakowego, że można spodziewać się, iż ich właściwości smarne będą również porównywalne [L. 10].

Celem pracy było zbadanie możliwości wykorzystania oleju z alg do smarowania elementów ze stali pokrytych powłoką niskotarciową typu WC/C. Osiągnięcie celu wymagało zbadania właściwości tribologicznych tego typu elementów smarowanych podczas tarcia olejem z alg oraz odniesienie uzyskanych wyników do oleju roślinnego o zbliżonych właściwościach lepkościowo-temperaturowych.

OBIEKTY I METODYKA BADAŃ

Obiekty badań

Obiektem badań był olej z alg wytworzony na Uniwersytecie Warmińsko-Mazurskim w Olsztynie. Do wytworzenia oleju wykorzystano biomasę algową wyhodowaną z inokulum, w skład którego wchodziło 70% glonów z rodzaju *Chlorella* i 30% glonów z rodzaju *Scenedesmus*. Biomasa algowa została oddzielona z podłoża hodowlanego poprzez wirowanie. Następnie przeprowadzono dezintegrację komórek oraz ekstrakcję rozpuszczalnikową triglicerydów. Tak uzyskany produkt odwodniono i oczyszczono z pozostałości rozpuszczal-

ników poprzez destylację pod obniżonym ciśnieniem w atmosferze azotu. Po oczyszczeniu zbadano właściwości fizykochemiczne otrzymanego oleju i porównano je z właściwościami fizykochemicznymi komercyjnego oleju rzepakowego. Stwierdzono, że jego podstawowe właściwości są bardzo zbliżone do właściwości rafinowanego oleju rzepakowego [L. 10]. Obydwa oleje zawierały śladowe ilości wody i siarki, niewpływające na ich smarność.

Badania tribologiczne

Właściwości smarne olejów scharakteryzowano poprzez wyznaczenie ich charakterystyk przeciwzużyciowych i przeciwzatarciowych w czterokulowym węzle tarcia, w którym trzy unieruchomione w uchwycie kulki dolne dociskane były z odpowiednią siłą do kulki górnej zamocowanej we wrzecionie obracającym się z określoną prędkością [L. 12]. Badania zostały przeprowadzone za pomocą aparatu czterokulowego *T-02* zgodnie z wytycznymi normy PN-76/C-04147. Elementami testowymi były kulki ze stali łożyskowej 100Cr6, które przed naniesieniem powłoki WC/C charakteryzowały się następującymi parametrami:

- średnica nominalna: 1/2",
- chropowatość powierzchni: 0,32 μm ,
- twardość [HRC]: 60÷65.

Kulki testowe zostały pokryte powłoką niskotarciową typu WC/C o grubości 2 μm , składającą się z trzech warstw: warstwy Cr, która zwiększa adhezję do podłoża stalowego, twardej warstwy węgla wolframu (WC) oraz zewnętrznej warstwy, która jest uwodornionym, amorficznym węglem (C) przesyconym wolframem [L. 13]. Kulki przed i po testach tribologicznych były myte benzyną ekstrakcyjną w myjce ultradźwiękowej.

Za wynik pomiaru przyjmowano średnią arytmetyczną z trzech wyników nieobarczonych błędem grubym. Wyniki każdej serii badań poddawano testowi Q-Dixona przy poziomie istotności 0,05 w celu wykrycia ewentualnych wyników odstających.

Właściwości przeciwzużyciowe

Właściwości przeciwzużyciowe oleju algowego i rzepakowego oceniano na podstawie granicznego obciążenia zużycia (G_{oz}). Badania prowadzono w warunkach zapewniających trwałe występowanie tarcia mieszanego:

- obciążenie: 392 N,
- czas biegu: 3600 s,
- prędkość obrotowa wrzeciona: 500 obr./min.

Wartość granicznego obciążenia zużycia (G_{oz}) jest funkcją zadanego obciążenia (P) i średnicy śladu tarcia (d) zgodnie z zależnością:

$$G_{oz} = 0,52 \frac{P}{d^2} \quad [\text{N}/\text{mm}^2].$$

Zużycie kulki oceniano na podstawie średniej arytmetycznej wyników pomiarów średnicy śladu zużycia na trzech kulkach nieruchomych dokonanych – wzdłuż oraz prostopadle do kierunku tarcia – za pomocą mikroskopu optycznego Nikon MM-40.

Właściwości przeciwzatarciowe

Właściwości przeciwzatarciowe oceniano na podstawie obciążenia zacierającego (P_t). Środek smarny wykazuje tym lepsze właściwości przeciwzatarciowe, im wartość P_t jest większa, jednak ze względu na sposób realizacji testu (obciążenie wrzeciona), nie może ona być większa niż 7200 N. Badania prowadzono przy wzrastającym w sposób ciągły obciążeniu, aż do wystąpienia zacierania sygnalizowanego gwałtownym wzrostem oporów ruchu, w następujących warunkach:

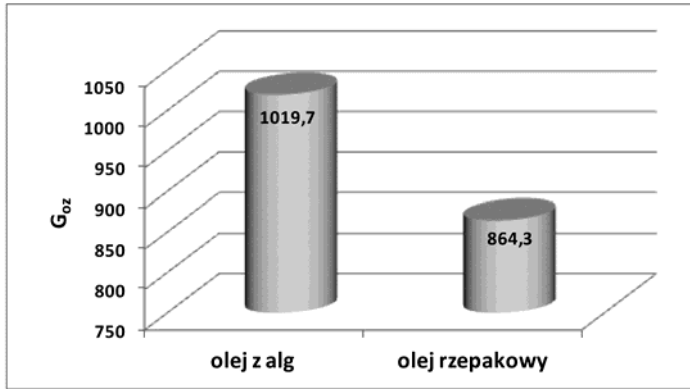
- prędkość obrotowa wrzeciona: 500 ± 20 obr./min,
- prędkość poślizgu: 0,19 m/s,
- czas: 18 s,
- prędkość narastania obciążenia: 409 N/s,
- temperatura początkowa: $23 \pm 2^\circ\text{C}$.

Profilografometria

Do badania profili powierzchni wykorzystano mikroskop działający na zasadzie interferometru światła białego z obiektywem *Mirau* zwiększającym pionowy zakres pomiaru. Na roboczych powierzchniach kulek po tarcu rejestrowano obrazy profilograficzne oraz dokonywano pomiaru chropowatości wybranych obszarów. Wyznaczano średnie odchylenie profilu (R_a) od teoretycznej linii średniej, dla której suma kwadratów odległości wzniesień i zagłębień jest najmniejsza.

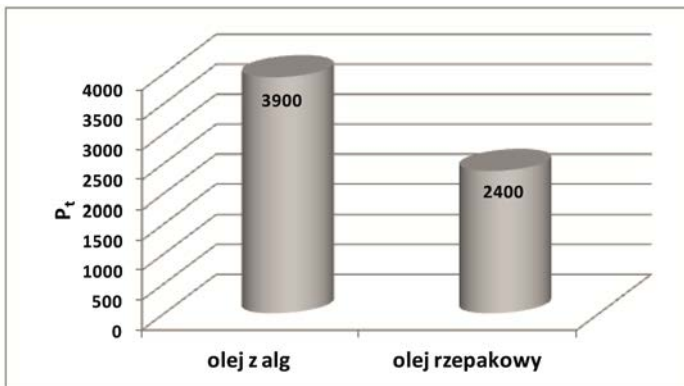
WYNIKI BADAŃ

Właściwości smarne oleju z alg zostały zbadane na podstawie wartości granicznego obciążenia zużycia G_{oz} (**Rys. 1**) oraz wartości obciążenia zacierającego P_t (**Rys. 2**). Uzyskane wyniki odnoszono do charakterystyk tribologicznych oleju rzepakowego.



Rys. 1. Wartości granicznego obciążenia zużycia (G_{oz}) w węzłach tarcia smarowanych olejem z alg lub olejem rzepakowym

Fig. 1. Limiting loads of wear G_{oz} of tribosystems lubricated by algae oil or rapeseed oil



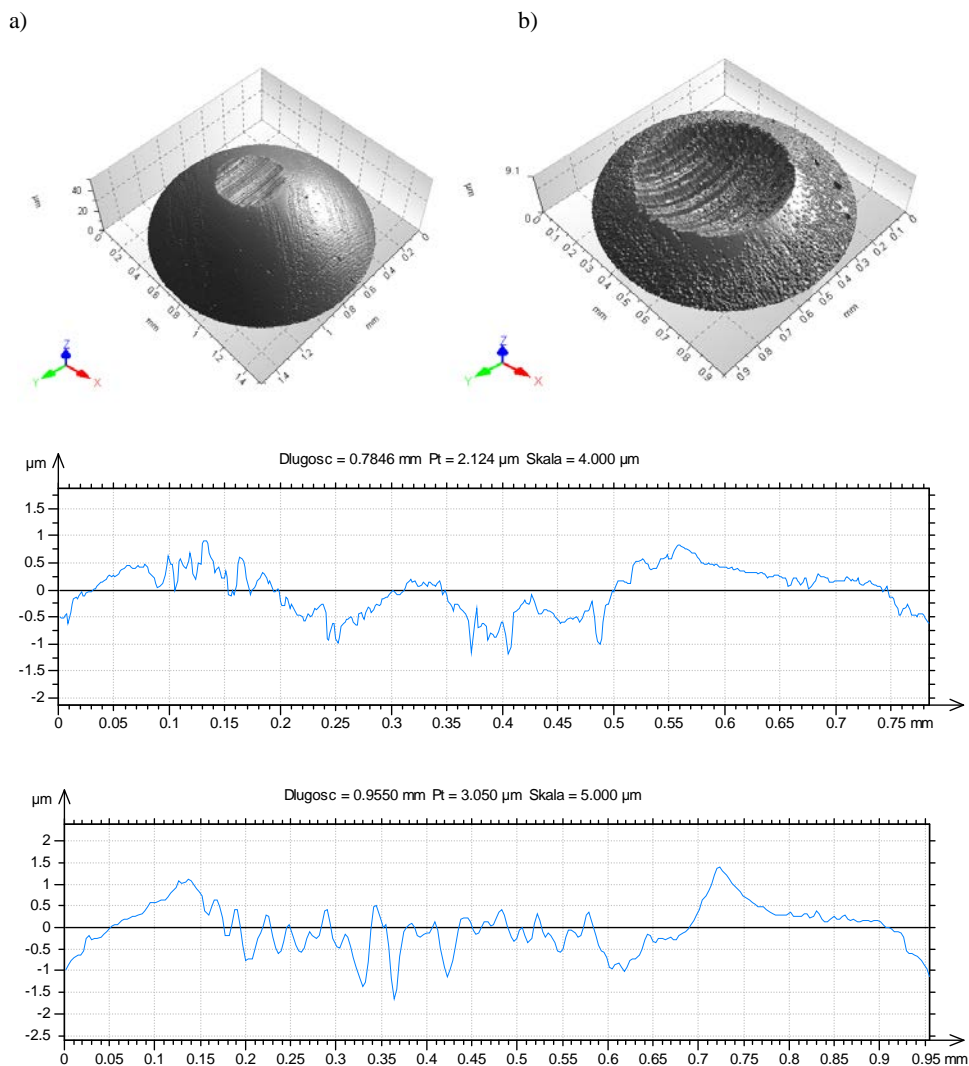
Rys. 2. Wartości obciążenia zacierającego (P_s) w węzłach tarcia smarowanych olejem z alg lub olejem rzepakowym

Fig. 2. Scuffing load (P_s) of tribosystems lubricated during friction by algae oil or rapeseed oil

Jak wynika z danych przedstawionych na **Rys. 1 i 2**, olej z alg charakteryzuje się zarówno lepszymi właściwościami przeciwwzrostowymi, jak i przeciwzatarciowymi niż olej rzepakowy. Graniczne obciążenie zużycia G_{oz} w przypadku oleju z alg wynosi 1020 N/mm^2 i jest o ok. 18% wyższe niż dla oleju rzepakowego, a także dwukrotnie wyższe niż w przypadku węzła tarcia ze stali smarowanego olejem z alg [L. 10]. Obciążenie zacierające osiągnęło wartość 3900 N, czyli ponad 1,5 raza wyższą niż w przypadku oleju rzepakowego i ok. 2,5 raza wyższą niż w przypadku oleju z alg w układzie materiałowym stal–stal [L. 10].

Mikrostrukturę roboczych powierzchni elementów węzłów tarcia po teście przeciwwzrostowym zbadano za pomocą profilografometrii (**Rys. 3**). Oceniano

charakter zużywania występującego na powierzchni tarcia. Ślady tarcia na elementach testowych smarowanych olejem z alg charakteryzowały się nie tylko mniejszą średnicą (ok. 0,47 mm), ale także zdecydowanie mniejszą chropowatością niż w przypadku zastosowania oleju rzepakowego (ok. 0,64 mm), co obrazują dane przedstawione na **Rys. 3**. Oznacza to, że w węzłach tarcia



Rys. 3. Mikrostruktura śladu tarcia (pow. 10x) oraz profile chropowatości na kulce smarowanej: a) olejem z alg, b) olejem rzepakowym

Fig. 3. Microstructure and roughness profiles of wear scar on the ball lubricated by: a) algae oil, b) rapeseed oil

smarowanych olejem z alg panowały łagodniejsze warunki tarcia niż w węzłach smarowanych olejem rzepakowym. To z kolei wskazuje na lepsze właściwości smarne oleju z alg niż oleju rzepakowego w odniesieniu do węzłów tarcia, w których występują elementy pokryte powłokami niskotarciowymi typu WC/C. Takiego efektu nie obserwowano w przypadku węzłów ze stali, w których właściwości smarne oleju z alg nieznacznie ustępowały właściwościom oleju rzepakowego [L. 10].

Reasumując, można więc stwierdzić, że właściwości fizykochemiczne oleju z alg są bardzo zbliżone do właściwości rafinowanego oleju rzepakowego. Olej rzepakowy jest skuteczniejszy przy smarowaniu elementów ze stali zarówno w warunkach tarcia mieszanego, jak i zacierania [L. 10], natomiast olej z alg wykazuje lepsze właściwości smarne w węzłach tarcia, których elementy trące pokryte są powłokami niskotarciowymi typu WC/C.

PODSUMOWANIE

Oleje wybrane do eksperymentu charakteryzowały się zbliżoną lepkością kinematyczną, dzięki temu możliwe było ograniczenie wpływu tego parametru na właściwości smarne olejów, przede wszystkim ze względu na ich pochodzenie i budowę chemiczną. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że olej z alg, pozyskany z Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie, wykazuje zbliżone właściwości fizykochemiczne do oleju rzepakowego. To wskazuje na możliwość wykorzystania go jako zamiennika olejów roślinnych w zastosowaniach technicznych. Badania tribologiczne oleju z alg wykazały, że jest on skuteczniejszym środkiem smarnym niż olej rzepakowy w czterokulowym węzle tarcia, w którym elementy robocze zostały pokryte powłoką typu WC/C. Stwarza to możliwość użycia oleju algowego w ekologicznych kompozycjach smarowych przeznaczonych do smarowania węzłów tarcia, w których występują elementy pokryte powłokami niskotarciowymi.

LITERATURA

1. Ajanovic A.: Renewable fuels – A comparative assessment from economic, energetic and ecological point-of-view up to 2050 in EU-countries. *Renewable Energy*, 2013, 60, 733–738.
2. Posten C., Schaub G.: Microalgae and terrestrial biomass as Skurce for fuels – A process view. *Journal of Biotechnology*, 2009, 142, 64–69.
3. Berny D.: Algi w produkcji biodiesla. *Czysta energia*, 2012, 8.
4. Hossain A., Salleh A.: Biodiesel fuel production from algae as renewable energy. *Am J Biochem Biotech*; 2008, 4(3), 250–4.
5. Frąc M., Jezierska-Tys S., Tys J.: Algi – Energia Jutra (Biomasa, Biodiesel). *Acta Agrophysica*, 2009, 13 (3), 627–638.

6. Dębowski M., Zieliński M., Grala A., Dudek M.: Algae biomass as an alternative substrate in biogas production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, 27, 596–604.
7. Krzemińska I., Tys J.: Pożyteczny stres glonów. *Akademia*, 2013, 1, 33.
8. Dąbrowski W., Bednarski W.: Perspektywy zastosowania oleju z alg w produkcji biodiesla. *Nauki Inżynierski i Technologie*, 2012, 4(7), 19–34.
9. Slade R., Bauen A.: Micro-algae cultivation for biofuels: Cost, energy, balance, environmental impacts and future prospects. *Biomass and Bioenergy*, 2013, 29-38.
10. Dziosa K.: Właściwości smarne oleju z alg w skojarzeniu stal–stal. *Tribologia*, 2013, 5, 21–32.
11. Piekoszewski W.: Wpływ powłok na zmęczenie powierzchniowe smarowanych stalowych węzłów tarcia. *Wyd. ITeE – PIB, Radom*, 2011, s. 150.
12. Szczerek M., Tuszyński W.: *Badania Tribologiczne. Zacieranie*. Wyd. ITeE, Radom, 2000, s. 142.
13. Michalczewski R.: Właściwości tribologiczne smarowanych, wysokoobciążonych elementów maszyn pokrytych cienkimi powłokami niskotarciowymi. *Wyd. ITeE, Radom*, 2012, s. 168.

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

Wyrażamy podziękowanie zespołowi prof. dr. inż. Mirosława Krzemieniewskiego z Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie za udostępnienie próbek oleju z alg do badań tribologicznych oraz inż. Andrzejowi Batorowi z Zakładu Tribologii ITeE – PIB w Radomiu za pomoc w przeprowadzeniu badań profilograficznych.

Summary

The lubricating properties of oil obtained from algae are studied and compared with the properties of commercial rapeseed oil. Algae oil produced at the University of Warmia and Mazury in Olsztyn was used. Tribological properties were evaluated based on the limiting load of wear (G_{0z}) and scuffing load (P_t). Friction tests were carried out using a four-ball machine. The steel balls (1/2-inch diameter) were WC/C-coated (~2 μ m thickness). In this tribosystem, algae oil has better lubricating properties, both antiwear and antiscuffing, than rapeseed oil. It is therefore appropriate to consider algae oil as a substitute for vegetable oils in technical applications, e.g., as eco-friendly components of lubricants for WC/C-coated rubbing elements.

