

Elżbieta ROGÓŚ*

WPLYW DODATKÓW AW/EP NA WŁAŚCIWOŚCI SMARNE EKOLOGICZNYCH KOMPOZYCJI SMAROWYCH

THE INFLUENCE OF AW/EP ADDITIVES ON LUBRICATING PROPERTIES OF ECOLOGICAL OIL COMPOSITES

Słowa kluczowe:

oleje roślinne, dodatki bezpopiołowe, dodatki smarne, właściwości przeciwzużyciowe, właściwości przeciwtarciowe

Key words:

vegetable oils, ashless additives, lubricating additives, antiwear properties, extreme-pressure properties

Streszczenie

Przedstawiono wyniki badań właściwości przeciwzużyciowych i przeciwtarciowych kompozycji olejowych zawierających bezpopiołowe dodatki smarne AW/EP, dedykowane olejom biodegradowalnym. Dla porównania zbadano efektywność działania dodatku smarnego dla produktów naftowych. Kompozycje wytworzono na bazach olejowych o klasie lepkości VG 46 i VG 68. Obie

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

bazy były mieszaninami oleju rzepakowego i rycynowego. Po badaniach tribologicznych wykonano analizę powierzchni śladów tarcia. Stwierdzono, że bezpopiołowe dodatki smarne efektywnie modyfikowały przeciwzatarciowe i przeciwsuzytyciowe właściwości roślinnych baz olejowych. Można nimi zastąpić klasyczne dodatki smarne AW/EP.

WPROWADZENIE

W ostatnich latach poważnym problemem stała się ogromna ilość wytwarzanych i składowanych odpadów. Szczególnie groźna jest obecność w środowisku zanieczyszczeń zaliczonych do niebezpiecznych [L. 1, 2]. Należą do nich m.in. powszechnie stosowane oleje przemysłowe na bazie ropy naftowej [L. 3, 4]. Zużycie naftowych olejów przemysłowych w Polsce kształtuje się na poziomie 110 tys. ton rocznie [L. 5]. Zakładając, że ok. 50% świeżych olejów jest przekształcanych w oleje przepracowane, problem dotyczy „wytwarzania” rocznie ok. 60 tys. ton niebezpiecznych odpadów, zawierających bliżej nieokreśloną ilość substancji szkodliwych ekologicznie. Obecność w środowisku takiej ilości odpadów stanowi ważną przesłankę skłaniającą do poszukiwania przedsięwzięć umożliwiających zmniejszenie tego zagrożenia. Preferowane są działania mające na celu rozwój i upowszechnianie produktów przyjaznych środowisku [L. 6, 7]. Wymagania ekologiczne stawiane olejom przemysłowym obejmują przede wszystkim dużą zdolność do biodegradacji, nietoksyczność składników wyjściowych i produktów przemian biochemicznych oraz małe oddziaływanie na środowisko [L. 8–10]. Jako alternatywę dla bazy naftowej wskazuje się najczęściej oleje roślinne i produkty syntetyczne [L. 11–13]. Spełnienie wymagań ekologicznych gwarantuje równoległe stosowanie dodatków funkcjonalnych przeznaczonych dla olejów roślinnych, m.in. bezpopiołowych dodatków smarnych.

Wykorzystanie olejów roślinnych w charakterze olejów przemysłowych powinno mieć miejsce w tych układach roboczych i systemach smarowania, których eksploatacja prowadzi do nieuniknionej interakcji oleju ze środowiskiem. Przede wszystkim ma to miejsce w przelotowych układach smarowania oraz maszynach i urządzeniach pracujących na wolnym powietrzu, np. maszynach rolniczych, leśnych, ogrodniczych, pracujących w rezerwach przyrody, kopalniach odkrywkowych, zaporach wodnych, budowach hydrologicznych. Szerokie zastosowanie w maszynach i urządzeniach przemysłowych, a także pojazdach mechanicznych znalazły oleje hydrauliczne i przekładniowe [L. 14, 15]. Dokonujący się jednocześnie rozwój nowych technologii zarówno materiałów konstrukcyjnych, jak i środków smarowych implikuje stosowanie olejów specjalizowanych, spełniających coraz wyższe oczekiwania, między innymi w zakresie właściwości ekologicznych oraz charakterystyk tribologicznych [L. 16, 17]. W artykule przedstawiono wyniki badań efektywności działania bezpopiołowych dodatków smarnych w roślinnych bazach olejowych.

METODY BADAŃ

Przedmiotem badań były kompozycje roślinnych baz olejowych z komercyjnymi dodatkami smarnymi, przeznaczonymi dla olejów biodegradowalnych. Dla porównania zbadano kompozycję zawierającą dodatek powszechnie stosowany do produktów naftowych. Bazy olejowe były mieszaninami oleju rzepakowego i rycynowego. Należały do klasy lepkości VG 46 i VG 68. Dodatki należały do grupy produktów bezpopiołowych, modyfikujących właściwości przeciwzużyciowe i przeciwzatarciowe olejów. Ponieważ niektóre dodatki smarne ze względu na obecność niektórych pierwiastków mogą działać korodująco na metale, wybrano dodatki niewykazujące takiego działania w stosunku do miedzi (PN-EN ISO 2160) i charakteryzujące się wysoką stabilnością termiczną (wg PN/91/C-96057/04 p. 3.2). Zawartość pierwiastków w badanych dodatkach przedstawiono w **Tab. 1**.

Tabela 1. Zawartość pierwiastków w badanych dodatkach

Table 1. Elements content in additives

Dodatek	Przeznaczenie	fosfor [%]	azot [%]	siarka [%]	cynk [%]	wapń [%]
R-1	oleje roślinne	4,8	2,7	–	–	–
R-2	oleje roślinne	0,25	0,34	–	–	–
R-3	oleje roślinne	2,85	–	–	–	–
R-4	oleje roślinne	17,0	–	–	–	–
N-1	oleje naftowe	3,04	–	6,29	3,63	0,68

Dodatki wprowadzono do baz olejowych w stężeniu gwarantującym najkorzystniejsze właściwości smarne poszczególnym kompozycjom olejowym. Wybrano je na podstawie wyników badań przeciwzużyciowych i przeciwzatarciowych właściwości kompozycji zawierających wariantowane ilości dodatków [L. 18]. Wybrane stężenie dodatków w badanych kompozycjach olejowych przedstawiono w **Tab. 2**.

Tabela 2. Stężenia dodatków w kompozycjach olejowych

Table 2. Additives concentration in lubricants

Dodatek	Stężenie dodatku [%]	
	VG 46	VG 68
R-1	1,0	1,0
R-2	7,0	10
R-3	2,5	3,0
R-4	3,0	5,0
N-1	2,0	3,0

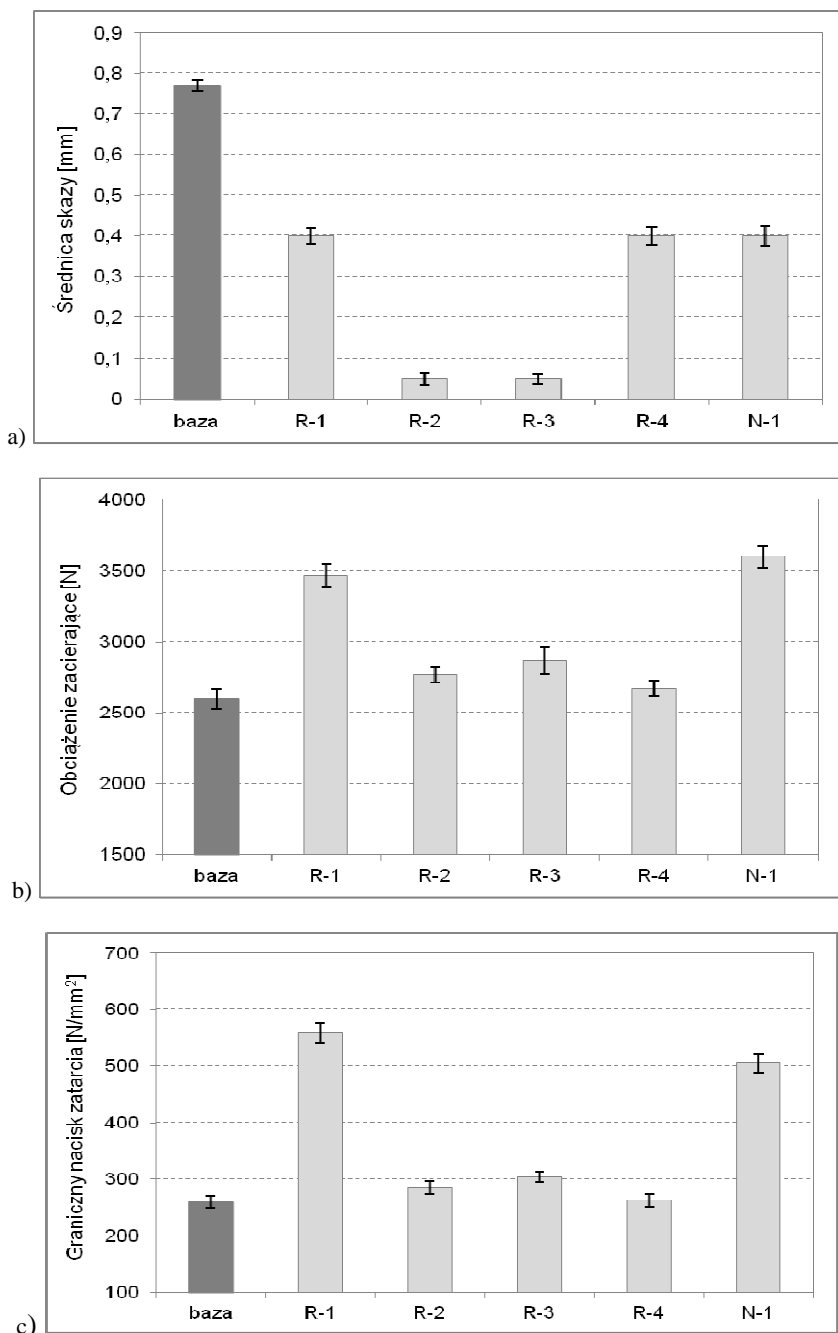
Podczas badań oceniono właściwości przeciwzużyciowe i przeciwzatarciowe kompozycji smarowych. Badania prowadzono zgodnie z wymaganiami normy PN-C-04147:1976 metodą opracowaną w Instytucie Technologii Eksploatacji – Państwowym Instytucie Badawczym, realizowaną z zastosowaniem zmodyfikowanego urządzenia czterokulowego T-02 pod wzrastającym w sposób ciągły obciążeniem [L. 19]. W obu przypadkach elementami testowymi były kulki o średnicy ½” 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, 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 węzła tarcia 0 N, w temperaturze 20°C.

Po zakończeniu badań na urządzeniu T-02 kulki wymyto w myjce ultradźwiękowej w n-heksanie, osuszono i poddano badaniom powierzchni oraz ilościowo-jakościowej identyfikacji pierwiastków w śladzie tarcia. Badania prowadzono za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej sprzężonej ze spektrometrią rentgenowską z dyspersją energii (SEM/EDS). Badania przeprowadzono w wysokiej próżni, przy napięciu przyspieszającym 15 kV i kącie odbioru 25°.

WYNIKI BADAŃ I Dyskusja

Badania właściwości smarnych wytworzonych kompozycji olejowych wykazały, że wprowadzone dodatki w różnym zakresie zmieniły zdolność roślinnych baz olejowych do przeciwzużyciowej i przeciwzatarciowej ochrony węzła tarcia. Badane kompozycje charakteryzowały się różnymi w stosunku do bazy olejowej wartościami wyznaczonych wskaźników.

Każdy z badanych dodatków miał korzystny wpływ na przeciwzużyciowe właściwości bazy olejowej VG 46 (Rys. 1a). Po badaniu wszystkich kompozycji wyznaczono mniejsze niż dla bazy średnice skazy na kulkach testowych. Najmniejsze wartości parametru wyznaczono po badaniu kompozycji zawierających roślinne dodatki R-2 i R-3. Średnice skazy na kulkach były mniejsze o ponad 95% od wartości wyznaczonej dla bazy. Po badaniu pozostałych kompozycji stwierdzono takie samo zużycie węzła tarcia, mniejsze o ok. 50% od zużycia wyznaczonego po badaniu bazy olejowej.



Rys. 1. Wielkości: a) średnicy skazy, b) obciążenia zacierającego i c) granicznego nacisku zatarcia wyznaczone dla kompozycji olejowych o klasie lepkości VG 46

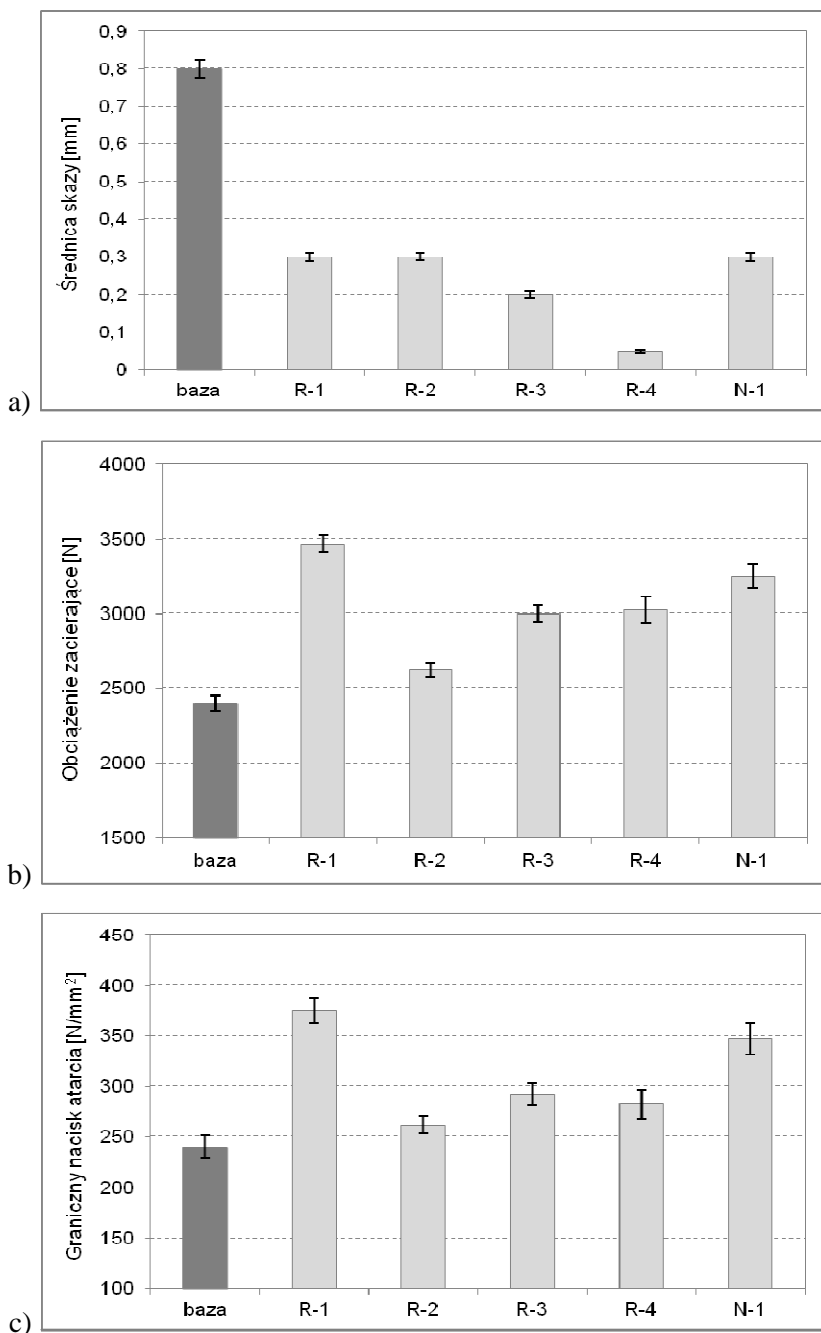
Fig. 1. The results obtained for lubricants in VG 46 viscosity grade: a) wear scar diameter, b) scuffing load, c) limiting pressure of seizure

Ocena przeciwzatarciowych i przeciwzużyciowych właściwości w warunkach zacierania wykazała najskuteczniejsze działanie roślinnego dodatku R-1 oraz naftowego N-1. Po badaniu kompozycji z tymi dodatkami wyznaczono najwyższe wartości obciążenia zacierającego i granicznego nacisku zatarcia (**Rys. 1b i 1c**). Kompozycje te charakteryzowały się najwyższą trwałością filmu smarowego oraz zapewniały najłagodniejszy przebieg i najmniejsze skutki procesu zacierania. Dla obu kompozycji wyznaczono zbliżone wartości obciążenia zacierającego, wyższe o 36–38% od wartości wyznaczonej dla bazy olejowej. Natomiast wprowadzenie dodatku R-1 zapewniło zwiększenie granicznego nacisku zatarcia bazy o ok. 115%, a dodatku N-1 o ok. 95%. Pozostałe dodatki miały zdecydowanie mniejszy wpływ na wartości ocenianych wskaźników. Wartości obciążenia zacierającego zwiększyły się o 5–10%, natomiast granicznego nacisku zatarcia o 10–15%.

Wszystkie badane dodatki miały korzystny wpływ na przeciwzużyciowe i przeciwzatarciowe właściwości bazy olejowej o klasie lepkości VG 68. Po badaniu każdej kompozycji wyznaczono korzystniejsze niż dla bazy wartości wszystkich wskaźników (**Rys. 2**).

Z analizy danych przedstawionych na **Rys. 2a** wynika, że wszystkie badane kompozycje smarowe wykazywały zdecydowanie lepsze właściwości przeciwzużyciowe niż baza olejowa o klasie lepkości VG 68. Wyznaczono dla nich mniejsze niż dla bazy zużycie kulek testowych. Największą zdolnością do przeciwzużyciowej ochrony węzła tarcia charakteryzowała się kompozycja zawierająca roślinny dodatek R-4. Wprowadzenie tego dodatku skutkowało zmniejszeniem średnicy skazy na kulkach o ok. 95%. W pozostałych przypadkach zużycie węzła tarcia, w porównaniu ze zużyciem bazy olejowej, było mniejsze o 75% dla dodatku R-4 i 60% dla pozostałych dodatków.

Ocena przeciwzatarciowych właściwości kompozycji olejowych, przeprowadzona za pomocą testera T-02 wykazała korzystny wpływ każdego z dodatków na trwałość filmu smarowego i zużycie węzła tarcia w warunkach zacierania. Dla każdej kompozycji wyznaczono korzystniejsze lub zbliżone do bazy wartości obciążenia zacierającego i granicznego nacisku zatarcia (**Rys. 2b i 2c**). Po wprowadzeniu każdego z dodatków zwiększyła się trwałość filmu smarowego bazy olejowej, o czym świadczy zwiększenie wartości obciążenia zacierającego. Najwyższą wartość parametru wyznaczono dla kompozycji zawierającej roślinny dodatek R-1. W odniesieniu do wartości obciążenia zacierającego bazy było ono wyższe o ok. 45%. W przypadku naftowego dodatku N-1 wartość wskaźnika była wyższa o ok. 35%, a dodatków R-3 i R-4 o ok. 30%. Najmniejszy, wynoszący ok. 10% wzrost wartości obciążenia zacierającego wyznaczono dla kompozycji zawierającej dodatek R-2.

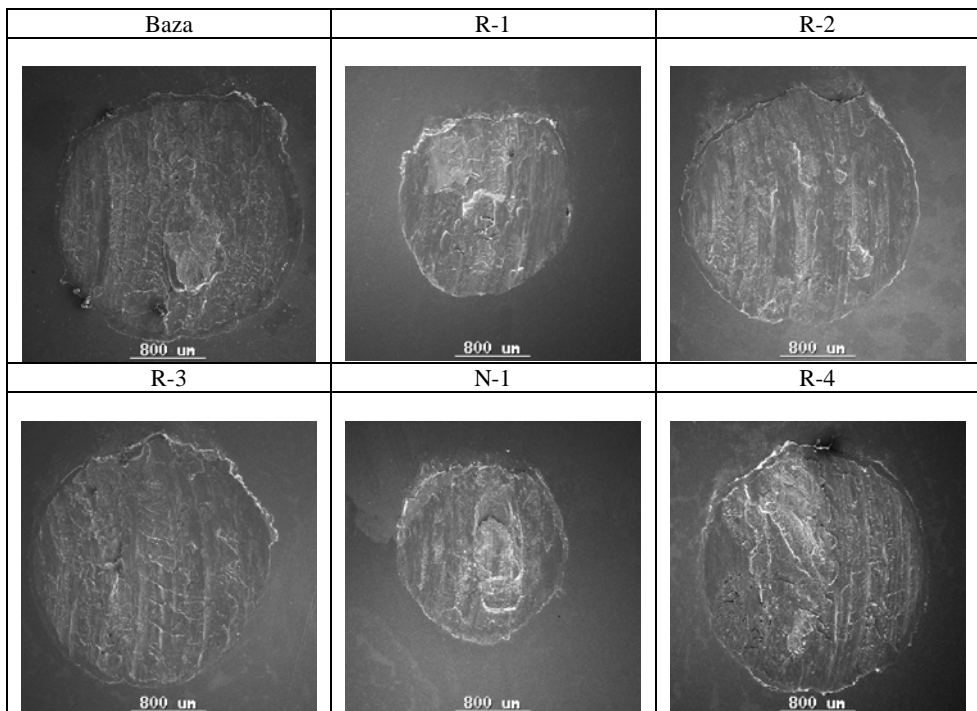


Rys. 2. Wielkości: a) średnicy skazy, b) obciążenia zacierającego i c) granicznego nacisku zatarcia wyznaczone dla baz olejowych o klasie lepkości VG 68

Fig. 2. The results obtained for lubricants in VG 68 viscosity grade: a) wear scar diameter, b) scuffing load, c) limiting pressure of seizure

Analiza granicznego nacisku zatarcia wykazała, że najkorzystniejszy wpływ na przebieg procesu zacierania miał roślinny dodatek R-1 oraz naftowy N-1. Dla kompozycji zawierającej dodatek roślinny wyznaczono najwyższą wartość wskaźnika przekraczającą o ok. 40% wartość charakteryzującą bazę olejową. Dla kompozycji z dodatkiem naftowym wartość parametru była wyższa o ok. 28% (**Rys. 2c**). Najmniejszy wpływ na przebieg zacierania miał roślinny dodatek R-2. Obecność tego dodatku w kompozycji olejowej nie spowodowała istotnych zmian ocenianego wskaźnika. W przypadku wprowadzenia dodatków R-3 i R-4 wartość granicznego nacisku zatarcia bazy olejowej zwiększyła się o ok. 20%.

W celu przeanalizowania skutków tarcia oceniono powierzchnie śladów zużycia na kulkach testowych po badaniach testerem T-02. Badania prowadzono za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego z rentgenowskim mikroanalityzatorem dyspersji energii SEM/EDS. Analizowano wygląd śladów i rozmieszczenie na ich powierzchni wybranych pierwiastków, wynikających ze składu chemicznego dodatków. Obrazy śladów tarcia po badaniu kompozycji o klasie lepkości VG 46 przedstawiono na **Rys. 3**.

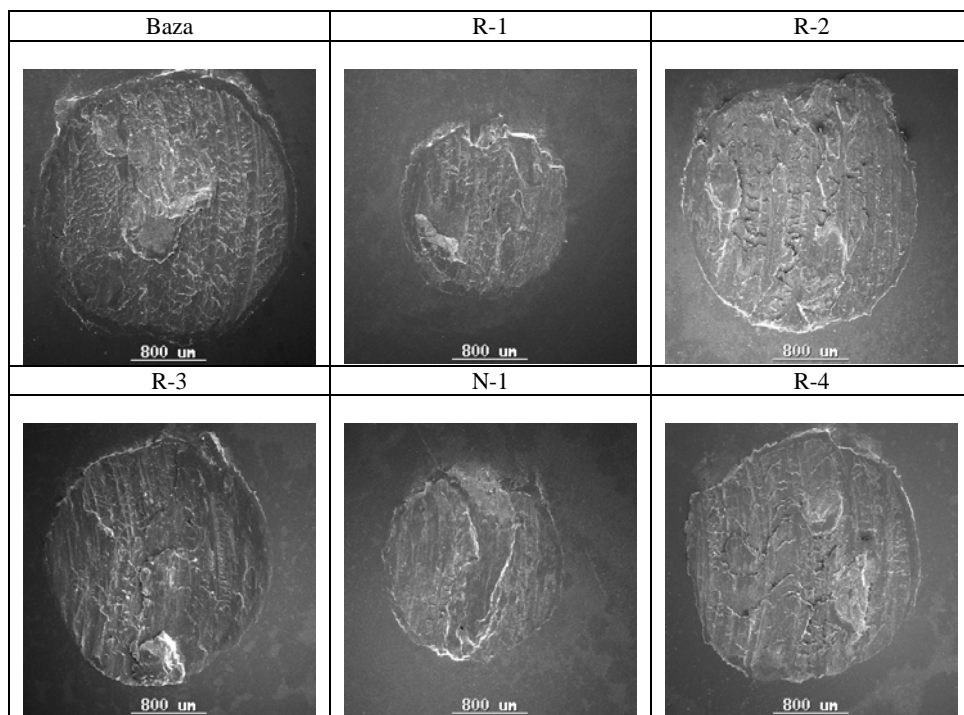


Rys. 3. Obrazy skaningowe śladów tarcia powstałych na kulkach po badaniu kompozycji olejowych o klasie lepkości VG 46

Fig. 3. SEM images of the friction scars after tribological examinations of lubricants in VG 46 viscosity grade

Powierzchnia śladu po badaniu bazy olejowej była nierówna, z wyraźnym narostem, będącym efektem zużycia adhezyjnego, nielicznymi bruzdami i smugami wzdłuż linii tarcia. Jedynie wprowadzenie roślinnego dodatku R-1 i nadtowego N-1 skutkowało znacznym zmniejszeniem wielkości śladów zużycia (**Rys. 3**). Nie spowodowało natomiast wygładzenia ich powierzchni. Nie stwierdzono wyraźnych różnic w wyglądzie śladów tarcia po badaniu bazy olejowej i pozostałych kompozycji olejowych. Wielkość śladów była zbliżona. W ich obrębie, poza śladem kompozycji zawierającej dodatek R-3, stwierdzono narosty wskazujące na adhezyjny charakter destrukcji warstwy wierzchniej.

W obrębie śladu tarcia powstałego na kulkach testowych po badaniu bazy olejowej VG 68 stwierdzono smugi układające się wzdłuż linii tarcia, bruzdy oraz narosty wykazujące cechy adhezyjnego zużycia powierzchni (**Rys. 4**).



Rys. 4. Obrazy skaningowe śladów tarcia powstałych na kulkach po badaniu kompozycji olejowych o klasie lepkości VG 68

Fig. 4. SEM images of the friction scars after tribological examinations of lubricants in VG 68 viscosity grade

Ślad tarcia powstały po badaniu bazy olejowej był wyraźnie większy od śladów powstałych po badaniu kompozycji. Najbardziej korzystny wpływ na zużycie kulek testowych w warunkach zacierania miał dodatek roślinny R-1

i naftowy N-1. Po badaniu kompozycji z tymi dodatkami ślady tarcia były najmniejsze, a w przypadku kompozycji zawierającej dodatek N-1 również gładsze, bez wyraźnych szczepień adhezyjnych. Nie stwierdzono wyraźnych różnic w wyglądzie śladów dla kompozycji zawierających pozostałe badane dodatki.

W warstwie wierzchniej śladów tarcia po badaniu kompozycji olejowych wytworzonych na bazie VG 46 i VG 68 stwierdzono obecność niewielkiej ilości tlenu i węgla, co może wskazywać na odkładanie się produktów organicznych pochodzących z organicznej bazy olejowej. Poza tym na powierzchni tarcia po badaniu kompozycji z dodatkiem naftowym N-1 obecna była siarka, a po badaniu kompozycji z dodatkami roślinnymi niewielkie ilości fosforu.

PODSUMOWANIE

Przedstawione wyniki badań pokazały, że bezpopiołowe dodatki smarne przeznaczone dla biodegradowalnych olejów przemysłowych korzystnie modyfikowały przeciwzatarciowe i przeciwzużyciowe właściwości roślinnych baz olejowych. Szczególnie obecność dodatku R-1 skutkowałą zwiększeniem trwałości warstwy smarowej tworzonej przez oleje bazowe i zapewniała wysoką jakość strefy tarcia, czego efektem było zmniejszenie zużycia współpracujących elementów, także w warunkach zacierania. Efektywność działania kompozycji z dodatkiem R-1 nie ustępowała, a nawet przewyższała pod tym względem kompozycję zawierającą klasyczny dodatek naftowy N-1. Uwzględniając skład chemiczny dodatków i zawartość pierwiastków aktywnych w śladach tarcia, można wnioskować, że dla zapewnienia skutecznego działania przeciwzatarciowego i przeciwzużyciowego olejów roślinnych nie jest konieczna obecność siarki i cynku w dodatkach smarnych. Mogą je zapewnić dodatki zawierające fosfor. Odniesienie do zawartości obu dodatków w kompozycjach smarowych wskazuje, że stężenie fosforu nie musi być równoważne stężeniu siarki.

LITERATURA

1. Ilhan Talin i inni. A rating system for determination of hazardous wastes. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, s. 23÷30.
2. Chaaban A. Moustafa.: Hazardous waste source reduction in materials and processing technologies. *Materials Processing Technology*, 2001, 119, s. 336÷343.
3. Podniało A.: Paliwa, oleje i smary w ekologicznej eksploatacji. WNT, Warszawa 2002.
4. Bartz W.J.: Lubricants and the environment. *Tribology International*, 1998, 31, s. 35÷47.
5. Szponder M.: Rynek olejów smarowych w 2009 r. Materiały III Międzynarodowej Konferencji Naukowej „Środki smarowe 2010”. Ryto, maj 2010.

6. Komunikat Komisji do Parlamentu Europejskiego, Rady, Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego oraz Komitetu Regionów dotyczący planu działania na rzecz zrównoważonej konsumpcji i produkcji oraz zrównoważonej polityki przemysłowej. Bruksela, 16.07.2008.
7. Battersby N.S.: The biodegradability and microbial toxicity testing of lubricants – some recommendations. *Chemosphere*, 2000, 41, s. 1011÷1027.
8. Pettersson A.: High-performance base fluids for environmentally adapted lubricants. *Tribology International*, 2007, 40, s. 638÷645.
9. Beran E.: Experience with evaluating biodegradability of lubricating base oils. *Tribology International*. 2008, 41, s. 1212÷1218.
10. Battersby N.S., Morgan P.: A note on the use of the CEC L-33A-93 test to predict the potential biodegradation of mineral oil based lubricants in soil. *Chemosphere*, 2007, 35, s. 1773÷1779.
11. Willing A.: Lubricants based on renewable resources – an environmentally compatible alternative to mineral oil products. *Chemosphere* 43, 2001, s. 89÷98.
12. Jayadas N.H., Prabhakaran Nair K., Ajithkumar G.: Tribological evaluation of coconut oil as an environment-friendly lubricant. *Tribology International*, 2004, 40, s. 350÷354.
13. Oggunniyi D.S.: Castor oil: A vital industrial raw material. *Bioresource Technology*, 2006, 97, s. 1086÷1091.
14. Krasowski A.: Napędy hydrauliczne, pneumatyczne i sterowanie. Wyd. Akademii Rolniczej, Lublin 2000.
15. Dreszer K i inni: Maszyny rolnicze. Wyd. AR, Lublin 2003.
16. Bartz W.J.: Ecotribology: environmentally acceptable tribological practices. *Tribology International*, 2006, 39, s. 728÷733.
17. Havet L. i inni: Tribological characteristics of some environmentally friendly lubricants. *Wear*, 2001, 248, s. 140÷146.
18. Kształtowanie funkcjonalnych właściwości odtwarzalnych baz olejowych przeznaczonych na wybrane ciecze robocze. Sprawozdanie z realizacji projektu badawczego nr N N205 131035, ITeE – PIB, Radom 2010.
19. Michalczewski R., Szczerek M., Tuszyński W., Wulczyński J.: Nowa metoda wyznaczania właściwości przeciwzatarciowych materiałów konstrukcyjnych i środków smarowych. *ZEM*. 2006, z. 3, s. 53–66.

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

Summary

The paper presents antiwear and extreme-pressure properties of lubricants containing ecological ashless AW/EP additives. The comparison with the commercial petrol additive was performed. The lubricants were prepared on oil bases in VG 46 and VG 68 viscosity grade. The bases were formulated from rapeseed and castor oils. After tribological examinations were analysed the wear scars. It was concluded that ecological ashless additives improve lubricating properties of vegetable oil bases. They can be applied instead of petrol ones.