

Monika MAKOWSKA*, Elżbieta SIWIEC*

PRZEMIANY CHEMICZNE SYNTETYCZNEGO ŚRODKA SMARNEGO ZAWIERAJĄCEGO EKOLOGICZNY DODATEK PRZECIWZUŻYCIOWY ZACHODZĄCE W WARUNKACH TARCIA

INVESTIGATION OF THE CHEMICAL CONVERSIONS OF SYNTHETIC LUBRICANT CONTAINING ECOLOGICAL ANTIWEAR ADDITIVE PROCEEDING UNDER FRICTION CONDITIONS

Słowa kluczowe:

dodatek ekologiczny, właściwości przeciwzużyciowe, oleje syntetyczne, analiza GC/MS

Key words:

ecological additive, antiwear properties, synthetic lubricants, GC/MS analysis

Streszczenie

Zbadano przemiany chemiczne, jakim ulegają podczas tarcia syntetyczne środki smarowe na bazie oleju poli- α -olefinowego i estrowego, zawierające ekologiczny dodatek przeciwzużyciowy pochodzenia roślinnego. Badania tribologiczne przeprowadzono za pomocą aparatu czterokulowego oraz testera typu

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

kula–tarcza w warunkach różnych wymuszeń termicznych. Produkty przemian tribochemicznych skomponowanych środków smarowych identyfikowano za pomocą chromatografii gazowej, sprzężonej ze spektrometrią masową (GC/MS). Stwierdzono, że w wyniku zachodzących przemian powstają produkty mogące wpływać na efektywność przeciwzużyciową badanych środków smarowych.

WPROWADZENIE

Ciągły postęp technologiczny oraz konieczność ochrony środowiska naturalnego, przy równoczesnym ubytku zasobów kopalnianych, zwiększyły zainteresowanie nowymi, niekonwencjonalnymi źródłami i technologiami wytwarzania środków smarowych [L. 1–3]. Poszukiwane są rozwiązania na bazie źródeł odnawialnych – dotyczy to zarówno baz olejowych, jak i dodatków uszlachetniających [L. 4, 5]. Polskie rolnictwo posiada duży potencjał w zakresie produkcji olejów roślinnych (głównie oleju rzepakowego), które – po odpowiednich modyfikacjach chemicznych – mogą być źródłem przyjaznych środowisku środków smarowych (EAL – *Environmentally Acceptable Lubricants*) [L. 6–8]. Jako alternatywę dla klasycznych olejów mineralnych coraz częściej stosuje się także nietoksyczne i łatwo biodegradowalne oleje roślinne oraz oleje syntetyczne (zwłaszcza poli- α -olefiny, oleje estrowe i poliglikole) [L. 9–11].

Dotychczas przeprowadzone przez autorów badania wykazały efektywność smarną dodatku pochodzenia roślinnego w oleju syntetycznym PAO [L. 12]. Powoduje on zmniejszenie intensywności zużycia współpracujących elementów. Poza tym wpływa na złagodzenie przebiegu ściernego zużycia tribologicznego, co przejawia się stosunkowo niską chropowatością zużytych obszarów. Poznanie mechanizmu działania tego dodatku wymaga jednak zbadania struktury chemicznej produktów odpowiedzialnych za ochronę powierzchni tarcia. Jest to istotne z punktu widzenia określenia obszaru praktycznych zastosowań środków smarowych, których właściwości tribologiczne są w znacznym stopniu determinowane obecnością tego typu substancji.

Celem niniejszej pracy było zbadanie właściwości przeciwzużyciowych syntetycznych olejów bazowych, zawierających ekologiczny dodatek uszlachetniający, oraz przygotowanie materiału badawczego do zidentyfikowania produktów przemian chemicznych, jakim ulegają one podczas tarcia w warunkach różnych wymuszeń termicznych. Zastosowanie wysokoczułej techniki GC/MS do badania złożonych mieszanin, powstających w wyniku przemian środka smarowego podczas eksploatacji węzła tarcia, umożliwi zidentyfikowanie nawet nieznacznych zawartości poszczególnych produktów.

OBIEKTY I METODY BADAŃ

Obiektami badań były modelowe kompozycje smarowe składające się z syntetycznej bazy olejowej (olej poli- α -olefinowy PAO-4 oraz olej estrowy PRIOLUBE 3970, prod. Rafineria Gdańska) oraz 2,5% wag. niekonwencjonalnego dodatku uszlachetniającego pochodzenia roślinnego. Badany dodatek oznaczono w niniejszej pracy symbolem DE [L. 12].

Badania tribologiczne. Badania tribologiczne prowadzono w warunkach różnych wymuszeń. Efektywność działania kompozycji smarowych oceniano podczas badań symulowanych za pomocą aparatu czterokulowego oraz testera typu kula-tarcza z regulowaną temperaturą pracy skojarzenia.

Eksperymenty przeprowadzono za pomocą aparatu czterokulowego (*T-02*) w następujących warunkach: czas biegu – 3600 s, prędkość obrotowa – 500 obr/min, obciążenie – 392 N. Elementami badawczymi były kulki o średnicy 1/2" wykonane ze stali łożyskowej ŁH15 ($R_a = 0,032 \mu\text{m}$, 60÷65 HRC). Właściwości smarne badanych środków smarowych oceniano na podstawie średnicy śladu tarcia na kulce oraz wartości granicznego obciążenia zużycia G_{oz} . Za wynik pomiaru przyjmowano średnią arytmetyczną rezultatów z trzech biegów nieobarczonych błędem grubym.

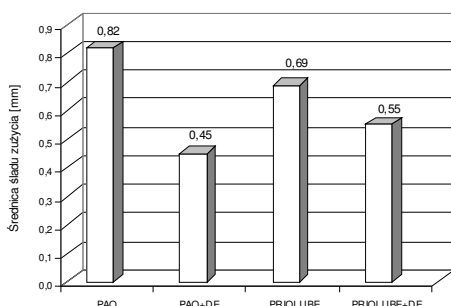
Badania tribologiczne prowadzono również za pomocą testera *T-11* z węzłem tarcia składającym się z obracającej się tarczy i dociskanej do niej kuli. Kule o średnicy ~6,35 mm wykonane były ze stali 52100 ($R_a = 0,3 \mu\text{m}$; 63 HRC), natomiast tarcze o średnicy ~25,4 mm, grubości ~6 mm i chropowości $R_a = 0,25 \mu\text{m}$: ze stali ŁH15 (odpowiednik 52100). Odległość punktu styku kula-tarcza od osi obrotu wynosiła ~10 mm. Podczas badań stosowano smarowanie zanurzeniowe. Badania tribologiczne przeprowadzono przy obciążeniu węzła tarcia 9,81 N i prędkości poślizgu 0,25 m/s, na drodze 3000 m. Temperatura w komorze węzła tarcia regulowana była w zakresie od temperatury otoczenia do 150°C. Dla każdej kompozycji smarowej przeprowadzono co najmniej trzy biegi badawcze. Po przeprowadzeniu badań mierzono średnicę śladu zużycia na kuli. Za wynik oznaczenia przyjmowano średnią arytmetyczną wyników pochodzących z co najmniej trzech biegów badawczych.

Chromatografia gazowa z detekcją masową. Rozdział chromatograficzny przeprowadzono za pomocą chromatografu gazowego *Agilent HP 6890* wyposażonego w selektywny detektor masowy *Agilent 5973N* oraz autosampler. Próbkę oleju dozowano bez uprzedniego rozcieńczenia. Analizy prowadzono w następujących warunkach: objętość nastrzyku: 1 μl ; kolumna: DB-5MS (dł. 30 m, ϕ 0,25 mm, wypełnienie 0,25 μm); gaz nośny: hel 6.0; opóźnienie: 5,5 min; program pieca: 60°C→270°C, 10°C/min, 270°C→350°C; ciśnienie: 84,6 kPa; prędkość przepływu: 0,7 ml/min. Widma masowe, odpowiadające poszczególnym pikom na chromatografii, generowano za pomocą oprogramowania *ChemStation*. Ich interpretację prowadzono w oparciu o bibliotekę widm masowych *DataBase Wiley 275.L*.

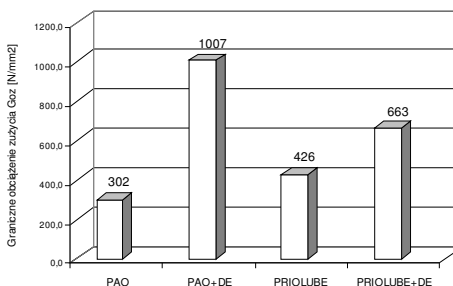
WYNIKI BADAŃ

Oleje bazowe (PAO, PRIOLUBE) oraz ich kompozycje z ekologicznym dodatkiem DE poddano badaniom tribologicznym w układzie czterokulowym (**Rys. 1**) w celu zbadania efektywności smarnej substancji pochodzenia roślinnego w syntetycznej bazie olejowej. Stwierdzono, że pod wpływem dodatku następowało zmniejszenie zużycia elementów wężła tarcia. Zmierzone średnice śladów zużycia były niemal o połowę mniejsze w odniesieniu do oleju bazowego (0,82 mm) w przypadku kompozycji na bazie PAO (0,45 mm), natomiast w przypadku kompozycji na bazie oleju estrowego PRIOLUBE różnice te były mniejsze (odpowiednio: 0,69 mm i 0,55 mm). Skutkiem tego wartości granicznego obciążenia zużycia G_{oz} , będącego miarą efektywności smarnej oleju, wzrosły po dodaniu DE: ponad 3-krotnie podczas badań z udziałem PAO i ponad 1,5-krotnie podczas badań z udziałem PRIOLUBE.

a)



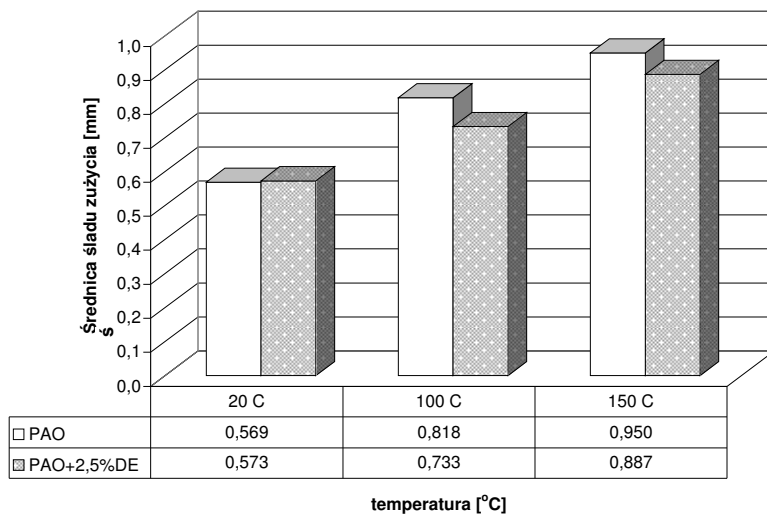
b)



Rys. 1. Wyniki badań tribologicznych przeprowadzonych za pomocą aparatu czterokulowego: a) średnica śladu zużycia, b) graniczne obciążenie zużycia

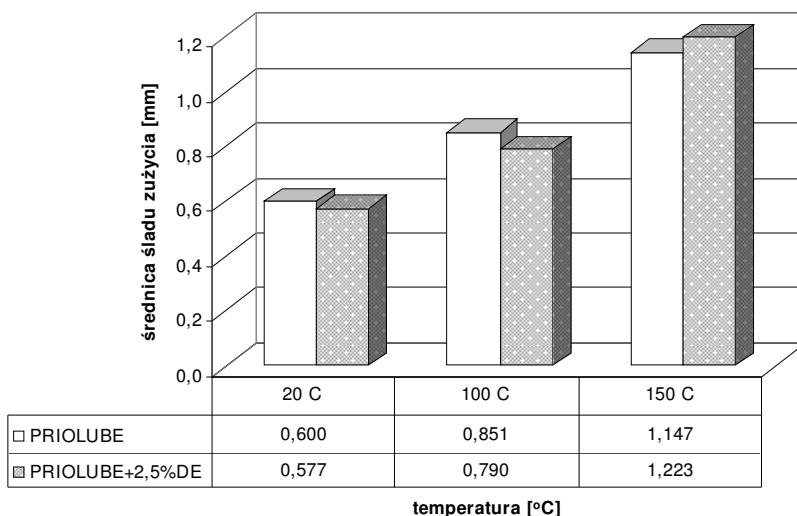
Fig. 1. Results of the tribological tests realized by four-ball machine: a) diameter of the wear scar, b) limiting load of wear

Zidentyfikowanie mechanizmu działania przyjaznych środowisku środków smarowych możliwe jest tylko wtedy, gdy równoległe z prowadzeniem badań *ex situ* produktów, powstających na powierzchni tarcia (granica faz metal-środek smarowy), analizowany jest skład środka smarowego (faza ciekła). Badania tribologiczne prowadzono w temperaturze pokojowej, w której warstwa wierzchnia elementów tarcia pokryta jest zaadsorbowanymi cząsteczkami dodatku oraz w podwyższonej (powyżej temperatury desorpcji), tj. 100°C. Dla porównania przeprowadzono także badania w warunkach ekstremalnych wymuszeń termicznych – w temperaturze 150°C. Uzyskane rezultaty przedstawiono na **Rys. 2 i 3**.



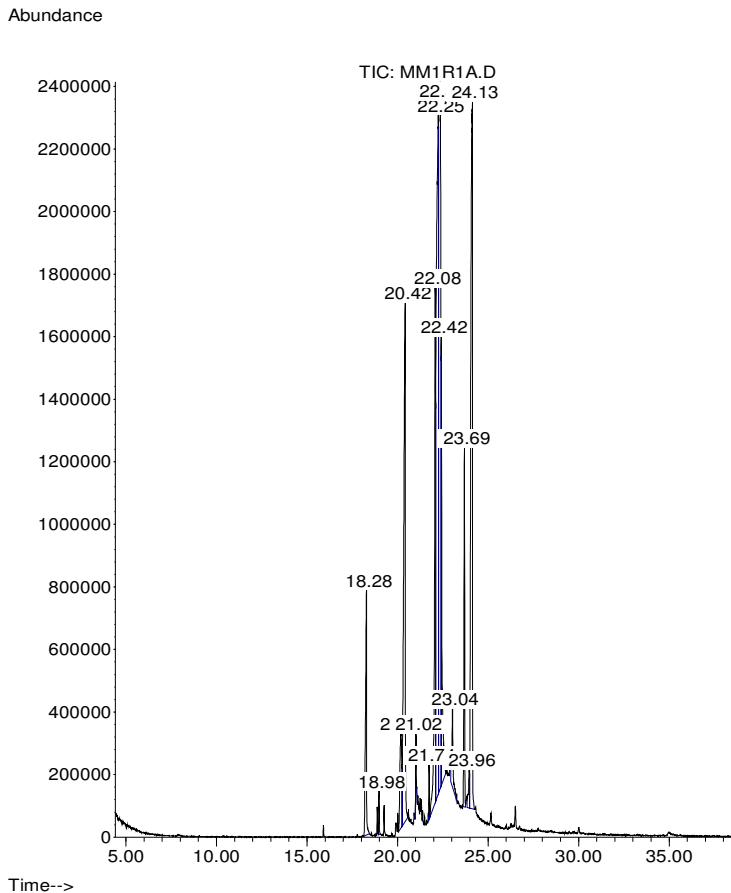
Rys. 2. Wpływ temperatury w komorze węzła tarcia na wielkość zużycia kulki smarowanej PAO i PAO+DE podczas badań tribologicznych w układzie kula-tarcza

Fig. 2. Influence of the temperature on diameter of the wear scar of ball lubricated by PAO and PAO+DE during tribological tests in ball-on-disk system



Rys. 3. Wpływ temperatury w komorze węzła tarcia na wielkość zużycia kulki smarowanej PRIOLUBE i PRIOLUBE+DE podczas badań tribologicznych w układzie kula-tarcza

Fig. 3. Influence of the temperature on diameter of the wear scar of ball lubricated by PRIOLUBE and PRIOLUBE+DE during tribological tests in ball-on-disk system



Rys. 4. Chromatogram ekologicznego dodatku DE

Fig. 4. Chromatogram of the ecological additive DE

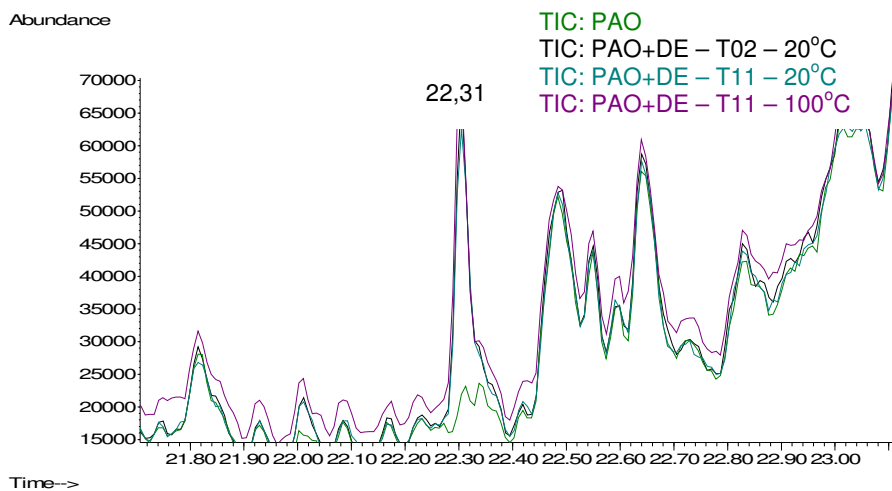
W obydwu przypadkach wraz ze wzrostem temperatury następował wzrost zużycia elementów tarcia wyrażony średnicą zużycia kulki. Zastosowany ekologiczny dodatek pochodzenia roślinnego (DE) wykazał nieznaczną efektywność smarną w warunkach prowadzenia badań – redukcja zużycia nie przekraczała 20%. Największe zużycie odnotowano podczas badań przeprowadzonych w temp. 150°C, zwłaszcza z udziałem estrowego oleju syntetycznego PRIOLUBE oraz jego kompozycji z dodatkiem DE (średnica śladu zużycia wynosi odpowiednio: 1,147 mm i 1,223 mm). W temperaturze 100°C wielkość zużycia dla olejów syntetycznych kształtowała się na poziomie 0,8 mm.

Celem tych badań, poza oceną właściwości przeciwzużyciowych środków smarowych, było przygotowanie materiału badawczego do zidentyfikowania produktów przemian chemicznych, jakim ulegają one podczas tarcia. Próbkę, pobrane z węzła tarcia po badaniach tribologicznych, poddane zostały dalszym,

szczegółowym analizom chromatograficznym. Zastosowanie techniki GC/MS, ze względu na wysoką czułość detekcji, pozwala na stosunkowo precyzyjne określenie struktury chemicznej substancji organicznych pochodzących z rozdzielenia nawet złożonych mieszanin. Jako odniesienie badaniom tym poddano także dodatek DE (**Rys. 4**).

Na podstawie zarejestrowanych widm masowych stwierdzono, iż dodatek DE jest wieloskładnikową kompozycją związków chemicznych, głównie długołańcuchowych kwasów karboksylowych oraz podstawionych pochodnych cyklicznych ketonów, których względną zawartość ilościową w badanej próbce określano na podstawie pól powierzchni pod pikami. Z uzyskanych rezultatów wynika, iż nienasycone kwasy tłuszczowe stanowią ok. 63%, kwasy nasycone ok. 16%, natomiast estry wewnętrzne ok. 18% wag. badanej substancji.

Skład chemiczny stosowanego w badaniach dodatku DE, a zwłaszcza wysoka zawartość kwasów tłuszczowych zdolnych do tworzenia chemisorpcyjnych warstw granicznych, tłumaczy skuteczność przeciwzużyciową kompozycji smarowych. Dane literaturowe [**L. 13**] dotyczące zastosowania kwasów karboksylowych jako substancji przeciwzużyciowych w olejach mineralnych wskazują, iż tworzą one stabilne warstwy graniczne, w skład których wchodzi różny produkt przemian tribochemicznych zachodzących z udziałem środka smarowego.



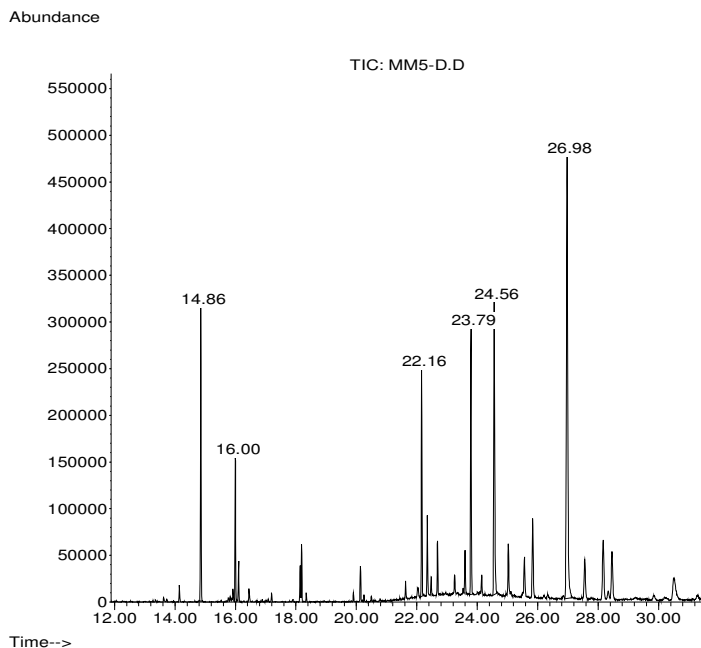
Rys. 5. Zestawienie chromatogramów oleju PAO (przed tarcieniem) oraz PAO+DE (po tarcieniu)
 Fig. 5. Comparison of the chromatograms of base oil PAO (before friction) and PAO+DE (after friction)

Na **Rys. 5** zestawiono chromatogramy wyjściowego oleju syntetycznego PAO-4 oraz jego kompozycji z dodatkiem DE po tarcieniu w temperaturze pokojowej i 100°C (w zakresie czasów retencji 21,7÷23,1 min, wybranym dla lepszego zobrazowania różnic). Przebieg zaprezentowanych chromatogramów jest

analogiczny we wszystkich przypadkach, z wyjątkiem pików o czasie retencji 22,31 min pochodzącego od ekologicznego dodatku DE, który nie występuje na chromatogramie bazowego oleju syntetycznego PAO. Wskazuje to, iż faza ciepla środka smarowego nie uległa znaczącym przemianom chemicznym na tym etapie prowadzenia badań tribologicznych.

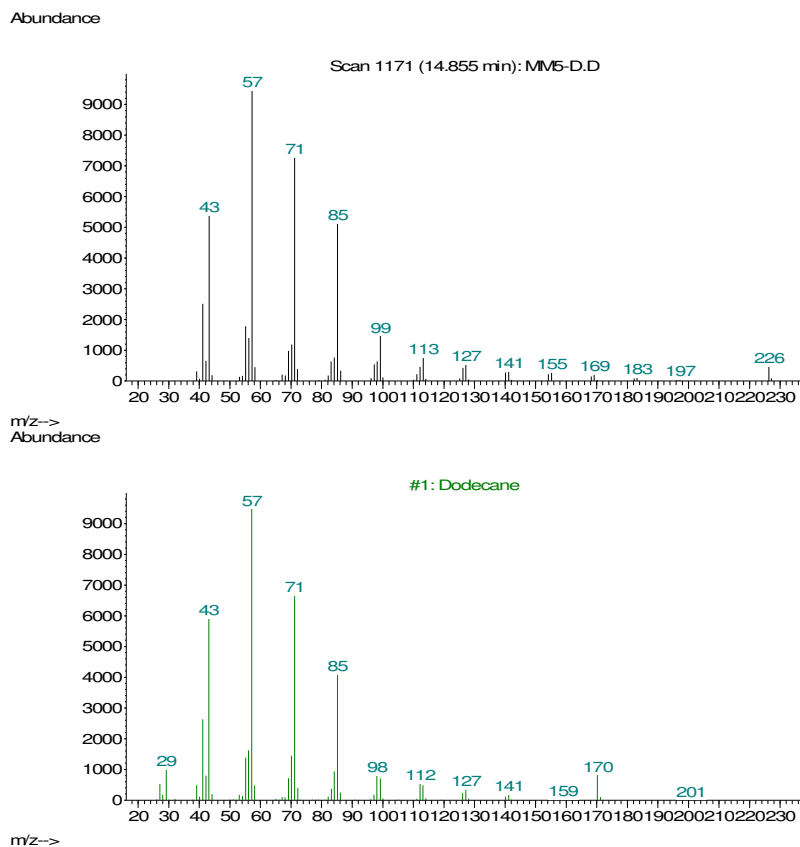
W próbce oleju bazowego, pobranej z komory węzła tarcia po badaniach tribologicznych w temperaturze pokojowej, zidentyfikowano obecność prostych łańcuchowych i rozgałęzionych węglowodorów alifatycznych o długości łańcucha od C9 do C15 oraz mniej licznych ketonów, natomiast w próbce po badaniach tribologicznych w temp. 100°C – głównie polarnych związków organicznych, tj. nasycone i nienasycone aldehydy (C6-C11), alkohole i ketony. Utlenianie składników środka smarowego pod wpływem tlenu zawartego w powietrzu, jest jedną z głównych przyczyn pogorszenia jego jakości oraz spadku efektywności przeciwozrybiwej.

Chromatogramy próbek kompozycji PRIOLUBE+DE po badaniach w temperaturze 20 i 100°C były podobne do chromatogramu oleju bazowego. Jedyne wyjątki stanowiły pik o czasie retencji 14,86 min, który występował w chromatogramie kompozycji pobranej z komory węzła tarcia po teście tribologicznym w układzie kula-tarcza w temperaturze 100°C (**Rys. 6**). Na podstawie zarejestrowanego widma masowego stwierdzono, iż pik ten odpowiada dodekanowi (**Rys. 7**).



Rys. 6. Chromatogram kompozycji PRIOLUBE+DE po badaniach tribologicznych w temp. 100°C w układzie kula-tarcza

Fig. 6. Chromatogram of PRIOLUBE+DE after tribological tests at 100°C in ball-on-disk system



Rys. 7. Widmo masowe odpowiadające pikowi chromatograficznemu o czasie retencji 14,86 min (Rys. 6) oraz widmo wzorcowe dodekanu

Fig. 7. Mass spectrum relating to retention time 14,86 min (Fig. 6) and standard spectrum of dodecane

Przemiany chemiczne zbadanych środków smarowych prowadzą do powstawania szeregu aktywnych tribochemicznie produktów, które – w zależności od rodzaju – mogą tworzyć warstwy graniczne skutecznie redukujące zużycie współpracujących elementów węzła tarcia bądź też powodować wzrost tego zużycia.

PODSUMOWANIE

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań tribologicznych stwierdzono, że zastosowana substancja pochodzenia roślinnego jest efektywnym dodatkiem przeciwwuzyciowym w syntetycznej bazie olejowej (zarówno PAO, jak i PRIOLUBE). Potwierdza to możliwość zapewnienia trwałości systemu tribologicznego poprzez kształtowanie składu chemicznego przyjaznych środowisku

środków smarowych, bez konieczności udziału klasycznych dodatków uszlachetniających.

Trwałość i niezawodność węzła kinematycznego zależy od właściwości materiałowych stanowiących go elementów, a w szczególności od właściwości tribologicznych modyfikowanej podczas tarcia warstwy wierzchniej. Właściwości warstwy wierzchniej oraz warstwy granicznej są natomiast kształtowane m.in. przez procesy tribochemiczne, których przebieg uzależniony jest od składu chemicznego środka smarowego. Analiza wyników badań chromatograficznych, którym poddano kompozycje smarowe pobrane z komory węzła tarcia, wskazuje na wielokierunkowy przebieg procesów konwersji strukturalnej składników badanych środków smarowych (zidentyfikowano obecność m.in. alkoholi, aldehydów, ketonów, a także związków nienasyconych). Powstające produkty mogą wpływać na efektywność przeciwzużyciową zastosowanych środków smarnych.

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2010–2012 jako projekt badawczy Nr N N204 087438.

LITERATURA

1. Adhvaryu A., Erlan S.Z., Perez J.M.: Tribological studies of thermally and chemically modified vegetable oils for use as environmentally friendly lubricants. *Wear*, 2004, 257, s. 359–367.
2. Petterson A.: High-performance base fluids for environmentally adapted lubricants. *Trib. Intern.*, 2007, 40, s. 638–645.
3. Nagendramma P., Kaul S.: Development of ecofriendly/biodegradable lubricants: An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, 16, s. 764–774.
4. Willing A.: Lubricants based on renewable resources – an environmentally compatible alternative to mineral oil products. *Chemosphere*, 2001, 43, s. 89–98.
5. Salimon J., Salih N., Yousif E.: Industrial development and applications of plant oils and their biobased oleochemicals. *Arabian J. of Chemistry*, 2012, 5, s. 135–145.
6. Wagner H., Luther R., Mang T.: Lubricant base fluids based on renewable raw materials. Their catalytic manufacture and modification. *Applied Catalysis*, 2001, 221, s. 429–442.
7. Battersby N.S.: Environmentally acceptable lubricants: current status and future opportunities. *Proc. of World Tribology Congress III, Washington (USA)*, 2005.
8. Siwiec E., Makowska M., Molenda J.: Mikrostruktura i skład chemiczny warstw granicznych, powstających z udziałem biokomponentów otrzymanych z odpadów porafinacyjnych oleju rzepakowego. *Tribologia*, 2009, 3, s. 227–237.
9. Kleinová A., Fodran P., Brnčalová L., Cvengroš J.: Substituted esters of stearic acid as potential lubricants. *Biomass and Bioenergy*, 2008, 32, s. 366–371.

10. Erlan S.Z., Dharma B.K., Perez J.M.: Oxidation and low temperature stability of vegetable oil-based lubricants. *Industrial Crops and Products*, 2006, 24, s. 292–299.
11. Lingg G.: Unconventional base oils for liquid and semi-solid lubricants. *Proc. of 14th Int. Coll. Tribology, Esslingen (Germany)*, 2004, s. 33–36.
12. Makowska M., Molenda J., Siwiec E.: Ocena efektywności przeciwzużyciowej ekologicznego dodatku smarnego w syntetycznym oleju bazowym. *Tribologia*, 2005, 5, s. 141–150.
13. Kajdas C., Majzner M.: Antiwear and prowear properties of alcanoic fatty acids. *Proc. of Symp. on Lubricating Materials and Tribochemistry*, 1998, Lanzhou (China), s. 1–15.

Summary

Chemical conversions of PAO – and ester-based synthetic lubricants containing ecological antiwear additives of vegetable origin under different friction conditions were investigated. Rubbing tests were performed using a four-ball machine and ball-on-disk tester. Products of tribochemical reactions of the lubricants' components have been investigated by gas chromatography coupled with mass spectrometry. It has been concluded that the chemical changes lead to the formation of a variety of compounds that influence the antiwear efficiency of the lubricants.