

Jolanta DRABIK*

CHARAKTERYSTYKI TRIBOLOGICZNE SMARÓW PLASTYCZNYCH WYTWORZONYCH NA MODYFIKOWANYCH OLEJACH ROŚLINNYCH

TRIBOLOGICAL CHARACTERISTICS OF GREASES PREPARED ON MODIFIED VEGETABLE OILS

Słowa kluczowe:

roślinne smary plastyczne, modyfikowane oleje roślinne, odporność oksydacyjna, właściwości smarne

Key words:

composite oils, vegetable oils, additives, oxidation stability, lubricating properties

Streszczenie

Zbadano przydatności modyfikowanych olejów roślinnych jako faza dyspersyjna smaru plastycznego. Oceniono wpływ tych olejów na charakterystyki tribologiczne oraz odporność na proces utleniania uzyskanych smarów. Do wyznaczenia odporności oksydacyjnej smarów plastycznych zastosowano skaningową

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

analizę różnicową (DSC). Badania tribologiczne prowadzono na aparacie czterokulowym w warunkach smarowania granicznego i zacierania. Stwierdzono, że smary wytworzone na modyfikowanych olejach o klasie lepkości VG460 charakteryzują się korzystniejszymi właściwościami smarnymi i odpornością oksydacyjną niż smary uzyskane na olejach o klasie lepkości VG150. Zastosowany dodatek uszlachetniający wyraźnie poprawił właściwości przeciwzużyciowe i przeciwwzartarciowe smarów, chociaż jego działanie było zróżnicowane i w dużej mierze zależało od lepkości użytego oleju.

WPROWADZENIE

W ostatnich latach wzrosło zainteresowanie olejami naturalnymi jako zamiennikami olejów ropopochodnych ze względu na poszukiwanie baz surowcowych wysokojakościowych zarówno pod względem eksploatacyjnym, jak i ekologicznym. Środki smarowe na bazie surowców naftowych charakteryzują się korzystnymi właściwościami eksploatacyjnymi, jednak mogą one stanowić istotne zagrożenie dla środowiska naturalnego poprzez emisję do otoczenia szkodliwych produktów przemian powstających w trakcie użytkowaniu. Zgodnie z wymaganiami ustawodawczymi dotyczącymi ochrony środowiska perspektywiczny jest rozwój środków smarowych w oparciu o odnawialne surowce roślinne ze względu na ich nietoksyczność i biodegradację. Kluczowe znaczenie przy pozyskiwaniu nowych baz surowcowych mają odnawialne zasoby naturalnych surowców dzięki możliwości sterowania ich ilościami, jak również w pewnym stopniu ich składem chemicznym oraz efektywnością pozyskiwania. Z tego względu oleje roślinne są coraz bardziej pożądane i coraz częściej stosowane jako komponenty środków smarowych bezpiecznych dla środowiska naturalnego [L. 1–3]. Przykładowo na bazie mieszaniny oleju rzepakowego i rycynowego z powodzeniem opracowano oleje hydrauliczne przeznaczone do stosowania w maszynach pracujących w rolnictwie czy leśnictwie [L. 4]. Niejednokrotnie w celu pozyskania baz olejowych o wymaganych właściwościach prowadzona jest modyfikacja chemiczna, która powodując zmiany w strukturze molekularnej oleju, prowadzi do osiągnięcia założonych parametrów, na przykład wzrostu lepkości czy uzyskania odpowiedniej stabilności oksydacyjnej [L. 5]. W oparciu o modyfikowany olej sojowy opracowano środki smarowe charakteryzujące się korzystnymi właściwościami smarnymi i odpornością na proces utleniania [L. 6–7].

W procesie oksypolimeryzacji oleju rzepakowego, który prowadzono w obecności bezwodnika maleinowego (BM), jak również w warunkach przepływu przez mieszaninę reakcyjną gazu inertnego (ST) otrzymano bazy olejowe charakteryzujące się wyższą lepkością niż wyjściowy olej rzepakowy [L. 8–9]. Wytworzone oleje, zgodnie z klasyfikacją lepkościową według ISO VG 3448, zakwalifikowano do klasy lepkościowej VG 150 oraz VG 460. W pracy [L. 9]

omówiono wpływ inhibitora utleniania oraz procesu przedmuchu mieszaniny reakcyjnej gazem inertnym na właściwości fizykochemiczne i użytkowe oraz na stabilność oksydacyjną roślinnych baz olejowych. W efekcie zrealizowanych prac badawczych uzyskano oleje roślinne o różnych klasach lepkości, różniących się właściwościami fizykochemicznymi oraz smarnymi [L. 8–10].

W niniejszym artykule przedstawiono charakterystyki tribologiczne smarów plastycznych opracowanych na bazie modyfikowanego oleju rzepakowego i zagęszczacza nieorganicznego. Zbadano i oceniono wpływ rodzaju oleju bazowego oraz dodatku polimerowego na odporność oksydacyjną i właściwości smarne roślinnych smarów plastycznych.

PRZEDMIOT I METODYKA BADAŃ

Przedmiotem badań była grupa smarów plastycznych uzyskana poprzez zdypergowanie w modyfikowanym oleju roślinnym amorficznego dwutlenku krzemu jako zagęszczacza. Na bazie oleju VG 150 wytworzono smary 1SM, 1SM/ST, natomiast na oleju VG 460 smary 2SM, 2SM/ST. Smary wzbogacono polimerowym dodatkiem (D) uszlachetniającym stanowiącym mieszaninę polimeru Tarflenu i modyfikowanej krzemionki, która przeciwdziała aglomeracji cząsteczek polimeru i umożliwia jego równomierne zdyspergowanie w smarze. Próbkę smarów zawierające dodatek D oznaczono następująco: 1SM/D, 1SM/ST/D, 2SM/D, 2SM/ST/D. Skład wytworzonych smarów plastycznych i rodzaj użytych komponentów zamieszczono w **Tabeli 1**.

Tabela 1. Skład smarów plastycznych na bazie modyfikowanego oleju roślinnego

Table 1. Composition of greases based on modified vegetable oil

Oznaczenie smaru	Baza olejowa			Zagęszczacz nieorganiczny	Dodatek uszlachetniający D
	Klasa lepkościowa oleju bazowego ISO VG	Warunki procesu wytwarzania oleju bazowego			
		Dodatek BM	Przepłukiwanie mieszaniny gazem inertnym ST		
1SM	150	x	-	x	-
1SM/D	150	x	-	x	x
1SM/ST	150	x	x	x	-
1SM/ST/D	150	x	x	x	x
2SM	460	x	-	x	-
2SM/D	460	x	-	x	x
2SM/ ST	460	x	x	x	-
2SM/ST/D	460	x	x	x	x

Odporność na proces utleniania smarów plastycznych wyznaczono metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej DSC. Pomiary prowadzono w warunkach dynamicznych przy liniowym wzroście temperatury w zakresie od 20°C do 400°C, w atmosferze gazu utleniającego O₂. Na podstawie krzywych DSC wyznaczono temperaturę początku utleniania OOT smarów plastycznych, co umożliwiło ocenę wpływu rodzaju zastosowanych baz olejowych oraz warunków procesu ich wytwarzania na odporność oksydacyjną smarów.

Charakterystyki tribologiczne smarów plastycznych wyznaczono zgodnie ze znormalizowanymi procedurami badawczymi według normy PN-C-04147:76 z zastosowaniem aparatu czterokulowego (T-02). Na podstawie przeprowadzonych testów oznaczono właściwości przeciwzatarciowe i przeciwzużyciowe smarów na podstawie parametrów: obciążenia zespawania (P_z), granicznego obciążenia zużycia ($G_{oz/40}$) oraz obciążenia zacierającego (P_t).

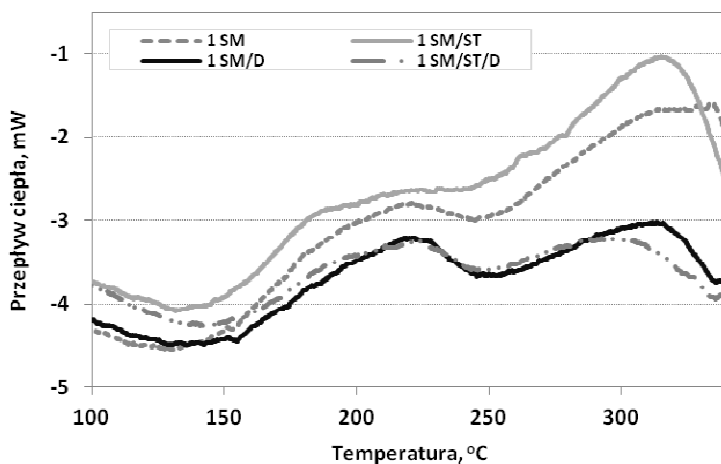
Obciążenie zespawania (P_z) smarów plastycznych wyznaczono według procedury zawartej w normie. Pomiary realizowano przy wartościach obciążeń 785, 981, 1236, 1570, 1962, 2453, 3090, 3924, 4905 N, w temperaturze 20±5°C.

Właściwości przeciwzużyciowe smarów wyznaczono na podstawie godzinowego testu realizowanego przy obciążeniu wężła 392 N, obrotach wrzeciona 500±20 obr./min, w temperaturze 20±5°C. Po godzinnym teście zużyciowym oceniono ślady zużycia powstałe na powierzchni nieruchomych kulek aparatu. Pomiary średnicy śladów zużycia kulek wykonano za pomocą mikroskopu optycznego Nikon NM-40, mierząc wielkość śladów zużycia w kierunku równoległym i prostopadłym do kierunku tarcia. Wartość $G_{oz/40}$ obliczono z zależności, w której uwzględniono średnią średnicę śladu zużycia oraz obciążenie wężła tarcia.

Odporność wężła tarcia na zacieranie oceniono na podstawie obciążenia zacierającego (P_t) parametru wyznaczanego w warunkach liniowego wzrostu obciążenia wężła tarcia [L. 10]. Test realizowano z zachowaniem stałej szybkości przyrostu obciążenia 409 N/s, obrotach wrzeciona 500±20 obr./min, prędkości poślizgu 0,19 m/s.

WYNIKI BADAŃ

Na podstawie analizy termicznej oceniono wpływ rodzaju oleju bazowego oraz dodatku uszlachetniającego (D) na zmianę odporności oksydacyjnej smarów plastycznych. Przykładowe krzywe DSC smarów plastycznych przygotowanych na modyfikowanym oleju roślinnym, bez i z dodatkiem D przedstawiono na **Rysunku 1**. Na podstawie krzywych DSC wyznaczono dla każdego badanego smaru temperaturę początku utleniania OOT, która świadczy o odporności smaru na proces utleniania (**Rys. 2**). Parametr ten jest szczególnie ważny w przypadku wytwarzania smarów na bazie roślinnej ze względu na podatność tych olejów na proces utleniania.



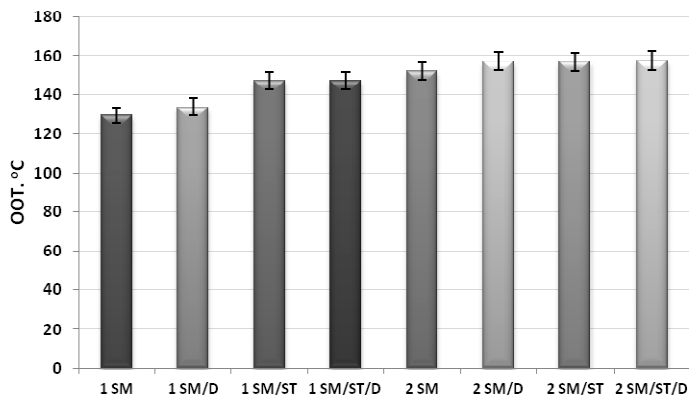
Rys. 1. Krzywe DSC smarów plastycznych przygotowanych na modyfikowanym oleju rzepakowym; smary bez dodatku 1SM, 1SM/ST oraz z dodatkiem 1SM/D, 1SM/ST/D.

Fig. 1. DSC curves of greases prepared on a modified rapeseed oil, grease, without the addition 1SM, 1SM/ST and with the addition 1SM/D, 1SM/ST/D

Uzyskane rezultaty potwierdziły, że warunki procesu modyfikacji oleju roślinnego mają istotny wpływ na odporność oksydacyjną smarów plastycznych. Z przeprowadzonych analiz wynika, że im wyższa klasa lepkości modyfikowanego oleju bazowego, tym wyższa odporność oksydacyjna smarów plastycznych. Smary 2SM i 2SM/ST uzyskane na bazie oleju o klasie lepkości VG460 wykazują wyższą odporność oksydacyjną niż smary 1SM i 1SM/ST uzyskane na oleju o klasie lepkości VG150. Metoda DSC potwierdziła, że zastosowanie po zakończeniu procesu modyfikacji oleju roślinnego przedmuchu mieszaniny reakcyjnej gazem inertnym ST wpłynęło na zahamowanie zainicjowanego w procesie oksypolimeryzacji utleniania, czego wyrazem była zmiana odporności oksydacyjnej oleju [L. 9]. Smary uzyskane na tak przygotowanych bazach olejowych, a mianowicie smar 1SM/ST i 2SM/ST cechuje wyższa odporność oksydacyjna niż smary 1SM i 2SM uzyskane na olejach wytworzonych w procesie oksypolimeryzacji bez użycia przedmuchu przez mieszaninę reakcyjną gazu inertnego (**Rys. 2**).

Uzyskane wyniki potwierdziły, że wykorzystanie gazu inertnego w procesie oksypolimeryzacji oleju roślinnego ma korzystny wpływ na odporność oksydacyjną smarów plastycznych wytworzonych z udziałem tych olejów.

Wyniki testów tribologicznych przedstawiono w formie graficznej na wykresach (**Rys. 3–5**). W testach tribologicznych oceniono wpływ użytych komponentów i sposobu ich przygotowania na właściwości przeciwzużyciowe i przeciwzatarciowe smarów plastycznych.

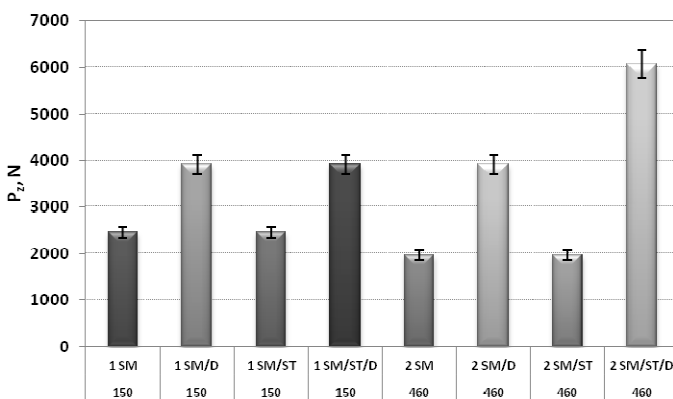


Rys. 2. Wpływ rodzaju komponentów na odporność oksydacyjną smaru plastycznego

Fig. 2. Influence of the type of components on oxidation resistance grease

Na podstawie wyznaczonych wartości obciążenia zespawania P_z stwierdzono, że smary 1SM, 1SM/ST wytworzone na olejach o klasie lepkości VG 150 charakteryzują się korzystniejszymi właściwościami przeciw-zatarciowymi niż smary 2SM, 2SM/ST wytworzone na olejach o wyższej klasie lepkości VG 460. Natomiast dodatek polimerowy D dodany do wytworzonych smarów plastycznych istotnie zmienił ich właściwości przeciwzatarciowe, **Rys. 3.**

W przypadku smaru 2SM/ST uzyskanego na bazie oleju o klasie lepkości VG 460 zastosowany dodatek spowodował wzrost wartości obciążenia zespawania P_z w stosunku do smaru bez tego dodatku 2SM/ D. Wytworzony smar 2SM/ST/D charakteryzuje się najwyższą skutecznością przeciwzatarciową w porównaniu z pozostałymi smarami.



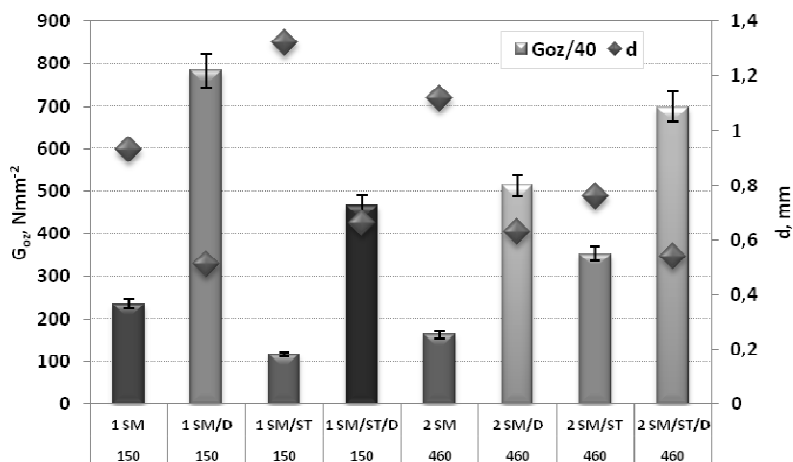
Rys. 3. Wpływ rodzaju komponentów smaru na charakterystyki tribologiczne – obciążenie zespawania P_z

Fig. 3. Influence of the components of grease on the tribological characteristics – welding load P_z .

W teście tribologicznym w warunkach stałego obciążenia węzła tarcia oceniono skuteczność działania badanych smarów w zależności od ich składu (**Rys. 4**). Po testach prowadzonych w warunkach smarowania mieszanego zmierzono średnicę szkar powstałych na nieruchomych kulkach, a następnie obliczono graniczne obciążenie zużycia G_{oz} . Parametr ten przyjęto jako miarę skuteczności przeciwzużyciowej smarów w warunkach testu.

Na podstawie uzyskanych rezultatów stwierdzono, że smary bazowe uzyskane na modyfikowanych olejach wykazują niewielką skuteczność działania, dopiero zastosowanie dodatku polimerowego D zmienia oceniane właściwości smarne.

Jak wynika z rezultatów przedstawionych na **Rys. 4**, zastosowany dodatek istotnie zwiększa właściwości przeciwzużyciowe smarów wytworzonych zarówno na bazie oleju o klasie lepkości VG150, jak i VG460.

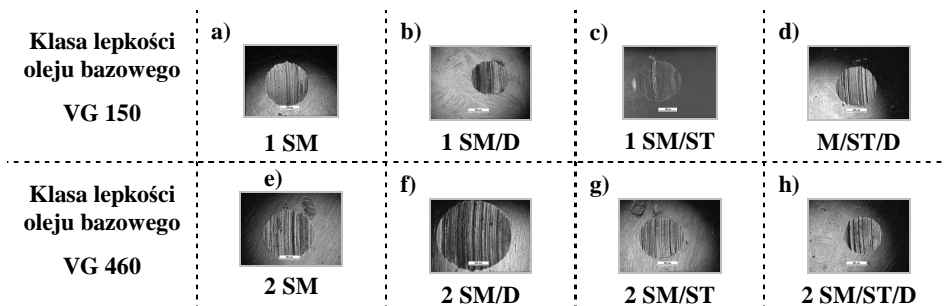


Rys. 4. Wpływ rodzaju komponentów smaru na charakterystyki tarcie – graniczne obciążenie zużycia G_{oz} i średnia średnica śladu zużycia kulki – d

Fig. 4. Influence of the components on the tribological characteristics of the grease – limiting load of wear G_{oz} and wear scar diameter of the ball – d

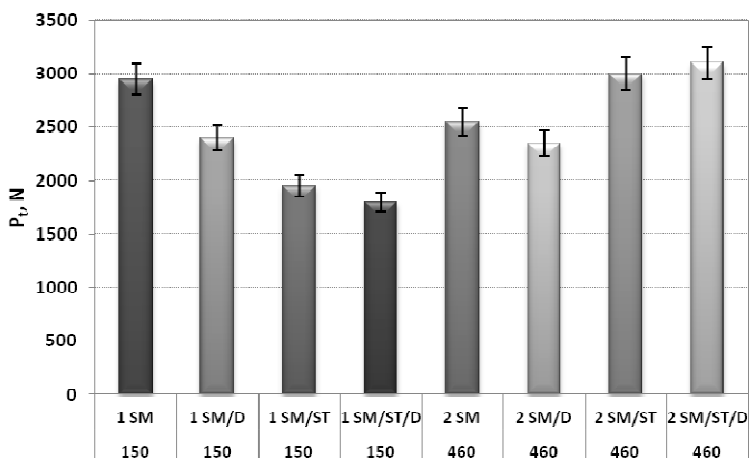
Zaobserwowano, że dodatek D pozytywnie wpłynął na zmniejszenie średniej średnicy śladu zużycia, co rzutuje na zwiększenie skuteczności przeciwzużyciowej uzyskanych smarów 1SM/D, 1SM/ST/D, 2SM/D, 2SM/ST/D w porównaniu ze smarami niezawierającymi dodatku 1SM, 1SM/ST, 2SM, 2SM/ST.

W testach tribologicznych na podstawie zmian momentu tarcia w funkcji liniowo narastającego obciążenia wyznaczono wartość obciążenia zacierającego P_t i oceniono wpływ komponentów smaru, w tym procesu modyfikacji oleju na trwałość filmu smarowego (**Rys. 6**).



Rys. 5. Zdjęcia śladów zużycia powierzchni kulek smarowanych badanymi smarami na bazie olejów o różnej klasie lepkości a) 1 SM b) 1 SM/D c) 1 SM/ST d) 1 SM/ST/D e) 2 SM, f) 2 SM/D; g) 2 SM/ST h) 2 SM/ST/D

Fig. 5. Photos of the ball surface wear test lubricated oil-based lubricants with different viscosity grade a) 1 SM b) 1 SM/D c) 1 SM/ST d) 1 SM/ST/D e) 2 SM, f) 2 SM/D; g) 2 SM/ST h) 2 SM/ST/D



Rys. 6. Wpływ rodzaju oleju i dodatku polimerowego D na odporność wężła tarcia na zacieranie – obciążenie zacierające P_t

Fig. 6. Influence of the kind of oil and polymer additive D on the scuffing resistance – P_t scuffing load

Na podstawie wyników przeprowadzonych testów stwierdzono, że oleje o klasach lepkości VG 150 i VG 460 stanowiące bazę olejową smarów plastycznych wpływają na wielkość obciążenia zacierającego wężła tarcia. W przypadku smarów wytworzonych na bazie oleju VG 150 zawartość dodatku D spowodowała zmniejszenie wartości obciążenia zacierającego. Natomiast w przypadku smarów 2SM/ST i 2SM/ST/D wytworzonych na bazie oleju VG 460, który otrzymano w procesie oksypolimeryzacji w obecności gazu inerteznego zaobserwowano wzrost obciążenia zacierającego do wartości wyższych

niż uzyskane dla smarów 2SM i 2SM/D. Wytworzony smar 1SM na bazie oleju o klasie lepkości VG 150 oraz smary 2 SM/ST i 2 SM/ST/D na bazie modyfikowanego oleju o klasie lepkości VG460 zapewniają najwyższą skuteczność przenoszenia obciążeń.

Z przeprowadzonych badań wynika, że możliwe jest kształtowanie charakterystyk tribologicznych smarów poprzez modyfikację procesu oksypolimeryzacji oleju roślinnego, stosując przedmuch przez mieszaninę gazu inertnego ST. Stwierdzono, że warunki procesu otrzymywania roślinnych olejów o wyższych klasach lepkości bezpośrednio przekładają się na właściwości smarów wytworzonych z ich udziałem.

PODSUMOWANIE

Przeprowadzone eksperymenty potwierdziły możliwość wykorzystania produktów oksypolimeryzacji oleju roślinnego, o zwiększonej lepkości w porównaniu z olejem wyjściowym, jako faza dyspersyjna smarów plastycznych.

Na podstawie testów tribologicznych oceniono wpływ rodzaju komponentów na zmianę właściwości przeciwzużyciowych i przeciwzatarciowych badanych smarów plastycznych, a analiza termiczna umożliwiła wyznaczenie ich odporności na proces utleniania. Opracowane smary na bazie modyfikowanych olejów wykazują duże zróżnicowanie właściwości, w tym odporności oksydacyjnej, jak i właściwości smarnych. Stwierdzono, że warunki procesu wytwarzania modyfikowanego oleju, a w szczególności zastosowanie w procesie przedmuchu gazu inertnego ST przez mieszaninę reakcyjną mają wpływ zarówno na odporność na proces utleniania smarów plastycznych, jak również na trwałość wytworzonych warstw smarowych.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że istnieje możliwość takiego doboru komponentów, który umożliwi kształtowanie charakterystyk tribologicznych i uzyskanie odpowiednich, zgodnych z wymaganiami właściwości roślinnych smarów plastycznych.

LITERATURA

1. Matthew T.S., Nader S., Bigyan A., Lambert A.D.: Influence of fatty acid composition on the tribological performance of two vegetable-based lubricants. *Journal of Synthetic Lubrication* 2007;24:101–10.
2. Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) 66/2010 z 25 listopada 2009 r. w sprawie oznakowania ekologicznego UE.
3. Lawal S.A.: A review of application of vegetable oil-based cutting fluids in machining non-ferrous metals. *Indian Journal of Science and Technology*, Vol. 6, Issue 1, January 2013.
4. Rogoś E., Urbański A.: Biodegradowalny olej hydrauliczny o podwyższonych właściwościach smarnych. *Tribologia* nr 2/2009, s. 201–211.

5. Kleinova, A., Fodran, P., Brncalova, L., Cvengros, J.: Substituted esters of stearic acid as potential lubricants. *Biomass Bioenergy*. 2008; 32; 366–371.
6. Adhvaryu A., Erhan S.Z. Perez J.M.: Preparation of soybean oil-based greases: effect of composition and structure on physical properties. *J. Agric. Food Chem.* 2004, 52, 6456–6459.
7. Sharma B.K., Adhvaryu A., Perez J.M., Erhan S.Z.: Soybean oil based greases: influence of composition on thermo-oxidative and tribochemical behavior. *J. Agric. Food Chem.* 2005, 53, 2961–2968 2961.
8. Iłowska J., Kozupa M., Gniady J., Klęczar M., Drabik J.: Wpływ dodatku bezwodnika maleinowego na zmianę właściwości olejów uzyskanych w procesie modyfikacji termicznej. *Przem. Chem.* 2010, 89(10), s. 1286–1290.
9. Iłowska J., Gniady J., Kozupa M., Drabik J.: Stabilizacja ekologicznych środków smarowych otrzymywanych na bazie oleju rzepakowego. *Przem. Chem.*, 2011, 90 (10), s. 1818–1822.
10. Szczerek M., Tuszyński W.: *Badania tribologiczne. Zacieranie.* ITeE, Radom, 2000.

Summary

The study investigated the usefulness of modified vegetable oils as disperse-phase grease. The influence of these oils on tribological characteristics and their resistance to oxidation were studied. To determine the oxidation resistance of greases, differential scanning calorimetry analysis (DSC) was used. Tribological tests were performed on boundary lubrication conditions and mashing. It was found that the lubricants produced on modified oils (viscosity class VG460) were characterized by more favourable properties of lubricants and resistance to oxidation than oils obtained in the viscosity class VG150. The additive used clearly improved antiwear and antiseizure lubricants, although its effect was varied and largely depended on the viscosity of the oil used.