

Elżbieta SIWIEC*, **Monika MAKOWSKA***, **Jarosław MOLEND***

**MIKROSTRUKTURA I SKŁAD CHEMICZNY
WARSTW GRANICZNYCH, POWSTAJĄCYCH
Z UDZIAŁEM BIOKOMPONENTÓW
OTRZYMANÝCH Z ODPADÓW
PORAFINACYJNYCH OLEJU RZEPAKOWEGO**

**MICROSTRUCTURE AND CHEMICAL COMPOSITION
OF BOUNDARY LAYERS FORMED WITH BIOCOMPONENTS
OBTAINED FROM REFINING RAPESEED OIL**

Słowa kluczowe:

biododatki, mikrostruktura, warstwa graniczna, współczynnik tarcia, chropowatość

Key-words:

bioadditives, microstructure, boundary layers, coefficient of friction, roughness

Streszczenie

W artykule przedstawiono wyniki badań struktury i składu chemicznego powierzchni śladów tarcia, wpływających na charakterystyki przeciwzu-

* Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Pułaskiego 6/10, 260-600 Radom, tel. (048) 364-42-41.

życiowe biododatków otrzymanych w wyniku oczyszczania odpadów po rafinacji oleju rzepakowego. Stwierdzono, że rodzaj zastosowanego środka smarowego w istotny sposób wpływa na mechanizm kształtowania warstwy wierzchniej, efektem czego jest zmiana mikrostruktury powierzchni tarcia. W śladach tarcia stwierdzono większą, niż to wynika ze składu stali, zawartość węgla oraz w niektórych przypadkach – tlenu, co może świadczyć o powstawaniu podczas tarcia związków organicznych lub tlenków i węglików.

WPROWADZENIE

W budowie i eksploatacji maszyn szczególną rolę odgrywa prawidłowe smarowanie węzłów tarcia, ponieważ jest to jeden z najskuteczniejszych sposobów zmniejszania oporów ruchu oraz zabezpieczenia współpracujących tarciowo powierzchni przed zużyciem [L. 1–2]. Od współczesnych środków smarowych wymaga się, aby oprócz spełniania swoich podstawowych funkcji, były one także nieszkodliwe dla środowiska naturalnego. Środki smarowe mogą być uznane za przyjazne środowisku, jeśli do ich komponowania zastosowane zostaną nietoksyczne i łatwo ulegające biodegradacji składniki [L. 3–5]. W większości współczesnych kompozycji smarowych zawarte są dodatki uszlachetniające, które powodują poprawę określonych właściwości środka smarowego. Niektóre z nich, zwłaszcza klasyczne dodatki smarnościowe i inhibitory utleniania, wykazują szkodliwe oddziaływanie na środowisko naturalne. Dąży się więc do ograniczenia zawartości tego typu dodatków w olejach, a przez to do zmniejszenia uciążliwości ekologicznej środków smarowych. Wyeliminowanie bądź redukcja zawartości dodatków skutkuje jednak pogorszeniem właściwości użytkowych samego oleju, dlatego dąży się do zastąpienia ich nową generacją dodatków przyjaznych dla środowiska. Taką cechą posiadają dodatki zawierające w swoich strukturach wyłącznie węgiel, wodór, tlen (niekiedy azot) – tzw. dodatki typu CHO/CHON – wśród których można wymienić syntetyczne i naturalne estry, kwasy tłuszczowe, amidy, alkohole, poliole, a także alkeny [L. 6–7]. Wiele z tych substancji znajduje się w odpadach porafinacyjnych oleju roślinnego [L. 8–11]. Wyseparowanie i zastosowanie tych składników pozwoli nie tylko na ograniczanie ilości powstających odpadów, ale także opracowanie nietoksycznych środków smarowych, przeznaczonych do stosowania w urządzeniach, stwarzających duże prawdopodobieństwo skaże-

nia środowiska naturalnego, głównie w rolnictwie, gospodarce leśnej, turystyce i rekreacji.

Celem przeprowadzonych badań było zbadanie mikrostruktury oraz warstwy wierzchniej roboczych powierzchni tarcia, smarowanych podczas testu tribologicznego produktami wyizolowanymi z odpadów porafinacyjnych oleju rzepakowego.

OBIEKTY I METODY BADANIA

Obiektami badań były elementy testowe (kulki), po testach tribologicznych, w których jako środek smarowy zastosowano biododatki, otrzymane w wyniku oczyszczania odpadów po rafinacji oleju rzepakowego. Biododatki wyizolowano ze szlamów pohydratacyjnych, technicznych kwasów porafinacyjnych oraz tłuszczu kanałowego. Sposoby otrzymywania poszczególnych produktów oraz ich właściwości fizykochemiczne przedstawiono w pracy [L. 12].

Badania właściwości smarnych przeprowadzono za pomocą zmodyfikowanego aparatu czterokulowego – T-02, w którym trzy unieruchomione w uchwycie dolne kulki dociskane były z odpowiednią siłą do kulki górnej, zamocowanej we wrzecionie, obracającym się z określoną prędkością. Elementami testowymi były kulki wykonane ze stali łożyskowej ŁH 15 o średnicy ok. 12,7 mm, chropowatości powierzchni $R_a = 0,32 \mu\text{m}$ i twardości 60-65 HRC (zgodnych z wymogami normy PN-75/M-86452). Testy tribologiczne prowadzono w warunkach tarcia mieszanego dla umiarkowanych wartości obciążeń (40 kG) i prędkości (500 obr./min). Trwający 3600 s test umożliwił ustabilizowanie procesów niszczenia i odtwarzania smarowej warstwy granicznej przez aktywne tribologicznie związki z powierzchnią tarcia.

Badania chropowatości śladów zużycia przeprowadzono za pomocą profilografu igłowego T-2000 Turbo (prod. Hommel, Niemcy), wyposażonego w stół, którego ruch zsynchronizowano z przesuwem czujnika. Skanowanie wybranych odcinków badanych powierzchni o dł. ok. 2 mm, wykonywano z prędkością 0,2 mm/s, w zakresie zmian wysokości położenia igły 20 μm , z zastosowaniem czujnika igłowego TKL 100/17. Pomiar profilograficzny (co najmniej trzy dla każdej próbki) na powierzchni kulek prowadzono w kierunku prostopadłym do kierunku poślizgu. Za pomocą profilografu badano chropowatość powierzchni tarcia oraz profile śladów zużycia.

Badania mikrostruktury powierzchni tarcia oraz pomiary średnicy śladu zużycia kulek po testach tribologicznych przeprowadzono z użyciem mikroskopu optycznego *Nikon MM-40/L3FA*, wyposażonego w system przetwarzania i analizy obrazu *MultiScanBase v. 8.08*. Obserwowany obiekt umieszczano na stole o wym. 285x240 mm (wymiar okna 170x145 mm), który został rozbudowany o dodatkową opcję – obrót. Pozycję liniową stołu mierzono liniałami i odczytywano za pomocą miernika cyfrowego S.C.-113 z dokładnością odczytu położenia 0,001 mm. Obserwację powierzchni elementów testowych prowadzono przy powiększeniu 15, 25 i 50x. Uzyskany obraz zapisywano w pamięci komputera.

Mikroanalizę promieniowania rentgenowskiego z dyspersją energii (EDS) wykorzystano do identyfikacji pierwiastków znajdujących się we wzbudzonym obszarze próbki (analiza jakościowa) lub do wyznaczenia ich masowego bądź atomowego udziału (analiza ilościowa). Do badań wykorzystano skaningowy mikroskop elektronowy *Hitachi S2460N* japońskiej firmy z mikroanalizatorem rentgenowskim *Voyager 3050* (prod. *Noran Instruments*, USA). wyposażonym w system komputerowy do obróbki obrazu i widm.

Mikrospektrofotometrię w podczerwieni z transformacją Fouriera stosowano do badania przemian chemicznych środka smarowego, zachodzących na powierzchniach tarcia, w oparciu o analizę struktur powstających związków. Badania struktury chemicznej warstw odłożonych na elementach węzła tarcia podczas testów tribologicznych prowadzono za pomocą mikrospektrofotometru FTIR *i-Series* (prod. *Perkin Elmer*, Szwajcaria), wyposażonego w chłodzony ciekłym azotem detektor MCT, w zakresie liczb falowych 4000–560 cm^{-1} . Badania wykonano metodą mappingu FTIRM. Badanie polegało na rejestrowaniu metodą odbiciową widma IR z ograniczonych obszarów (50x50 μm) metodą „krok po kroku” z całej badanej powierzchni. W pierwszym przybliżeniu uzyskiwano rozkład powierzchniowy sumarycznej absorbancji promieniowania IR. Każdemu pojedynczemu fragmentowi powierzchni przypisano charakterystyczną dla niego całkowitą absorbancję oraz widmo IR.

REZULTATY BADAŃ I Dyskusja Wyników

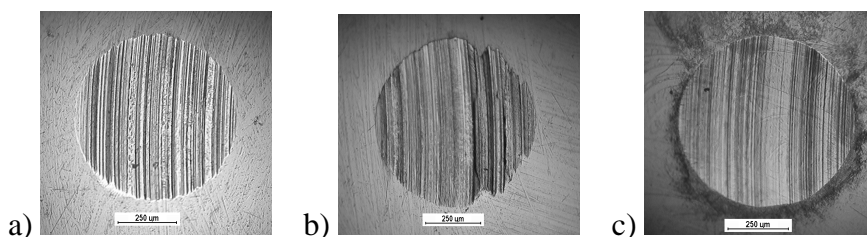
Badaniom tribologicznym poddano 10 produktów, otrzymanych w wyniku oczyszczania odpadów porafinacyjnych oleju rzepakowego (**Tab. 1**).

Tabela 1. Średnica śladów zużycia na kulkach smarowanych podczas tarcia biokomponentami otrzymanymi z odpadów porafinacyjnych oleju rzepakowego

Table 1. Wear scar diameters on the balls lubricated during friction with biocomponents obtained from refining rapeseed oil

Środek smarowy	PL1	PL2	PL3	PL4	KK1	KK2	TK1	TK2	TK3	TK4
Średnica śladu zużycia [mm]	0,51	0,77	0,69	0,73	0,73	0,67	0,65	0,7	0,73	0,63

Stwierdzono, że wszystkie produkty, z wyjątkiem pochodnej szlamów pohydratacyjnych PL1, charakteryzują się podobnymi właściwościami przeciwzużyciowymi, potwierdzonymi wielkością średnicy śladów zużycia ($0,63 \pm 0,77$ mm). Analiza obrazów zarejestrowanych za pomocą mikroskopu optycznego na powierzchni kulek smarowanych produktami otrzymanymi w wyniku oczyszczania odpadów porafinacyjnych oleju rzepakowego wykazała, że w większości przypadków dominuje zużycie ściernie, w którym ubytek materiału w warstwie wierzchniej spowodowany jest rysowaniem i bruzdowaniem powierzchni (**Rys. 1**). Przedstawiono to na przykładzie śladu zużycia elementu testowego smarowanego produktem PL3 (**Rys. 1a**).



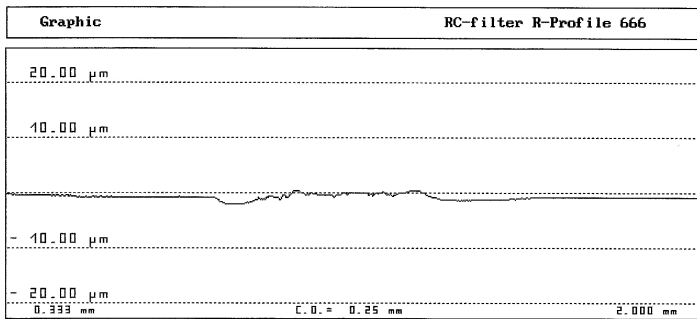
Rys. 1. Obrazy powierzchni kulek smarowanych podczas tarcia: a) PL3, b) TK3, c) PL2

Fig. 1. Pictures of the ball surface lubricated during friction with: a) PL3, b) TK3, c) PL2

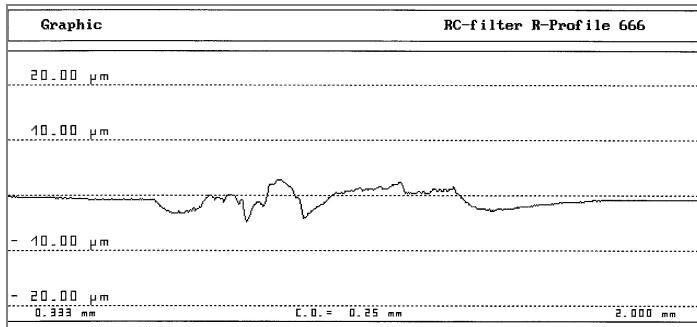
Wyjątek stanowi kulka smarowana produktem TK3 oraz kulka smarowana produktem PL2. W obrazie śladu zużycia kulki smarowanej produktem TK3 (**Rys. 1b**), oprócz ubytku materiału warstwy wierzchniej, spowodowanego mikroskrawaniem, rysowaniem i bruzdowaniem, widoczne są miejscowe uszkodzenia, głównie na brzegach kulki, świadczą-

ce o zużyciu adhezyjnym. Odmiennym wyglądem charakteryzuje się także ślad tarcia na kulce smarowanej PL2 (**Rys. 1c**), co przejawia się pojawieniem ciemnej obwódki wokół śladu, która najprawdopodobniej tworzy się w wyniku oddziaływań cieplnych i zwęglania powierzchni. Natomiast badania profilograficzne powierzchni kulek wykazały, że otrzymane produkty w różny sposób oddziałują na mikrostrukturę powierzchni tarcia, co przejawia się różnym stopniem jej „wygładzenia” (**Rys. 2**).

a)



b)



Rys. 2. Rezultaty profilograficznego badania chropowatości roboczych powierzchni tarcia po testach tribologicznych z udziałem: a) PL4, b) TK3

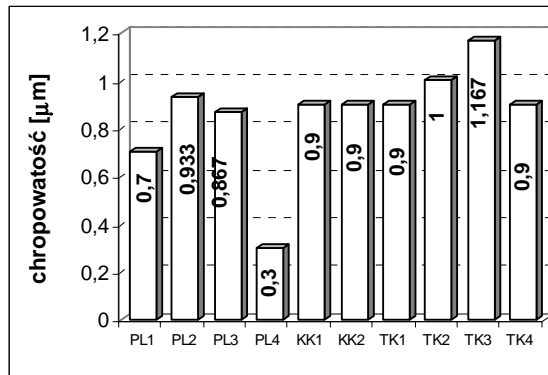
Fig. 2. Results of profilografical investigation of the wear scar surfaces after tribological tests lubricated with: a) PL4, b) TK3

Z przedstawionych danych wynika, że różnice w wyglądzie śladów tarcia spowodowane są różną chropowatością powierzchni.

Zestawienie uzyskanych wyników (**Rys. 3**) wskazuje, że wśród biодodatków najniższą wartością chropowatości charakteryzuje się pochod-

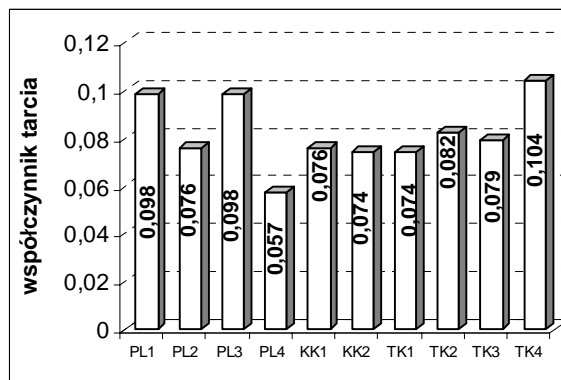
na szlamów pohydratacyjnych (PL4). Przedstawione dane jednoznacznie wskazują, jak różny wpływ na mikrostrukturę powierzchni tarcia mierzoną za pomocą chropowatości, mają otrzymane produkty. Wynika z nich także, że przy porównywalnych wielkościach śladów zużycia zmierzona chropowatość powierzchni smarowanej PL4 jest blisko czterokrotnie mniejsza niż dla elementów po tarcii z udziałem TK3.

Dobłą skuteczność smarną produktu PL4 potwierdzają także wartości współczynnika tarcia (**Rys. 4**). Spośród badanych produktów oczyszczania odpadów porafinacyjnych oleju roślinnego najmniejszym współczynnikiem tarcia charakteryzuje się PL4. Jest to produkt najefektywniej redukujący opory ruchu, co skutkuje ograniczeniem zużycia współpracujących elementów skojarzenia tribologicznego.



Rys. 3. Porównanie chropowatości powierzchni śladów zużycia

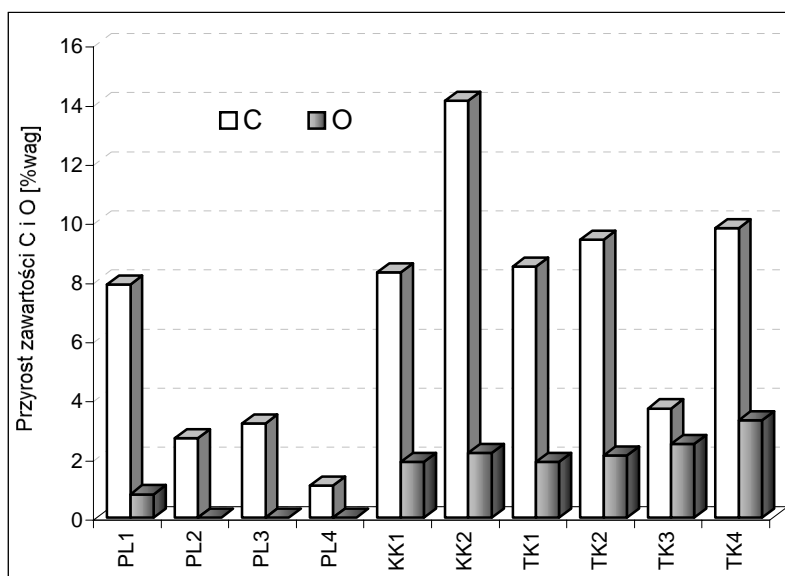
Fig. 3. Comparison of the wear scar roughness



Rys. 4. Porównanie wartości współczynnika tarcia

Fig. 4. Comparison of friction coefficients

Zaobserwowane różnice w wartościach współczynników tarcia oraz teksturze śladów zużycia mogą być wynikiem tworzenia się skutecznych warstw granicznych. Weryfikacja tej hipotezy wymagała zbadania składu elementarnego warstw wierzchnich roboczych powierzchni tarcia po testach tribologicznych z udziałem biokomponentów z użyciem mikroanalizy rentgenowskiej EDS. Jako wynik pomiaru EDS traktowano różnicę pomiędzy średnią zawartością węgla i tlenu na powierzchni tarcia a zawartością węgla i tlenu w wyjściowej próbce stali (przed tarcieniem). Zmiany w składzie pierwiastkowym warstw wierzchnich przedstawiono na Rys. 5.



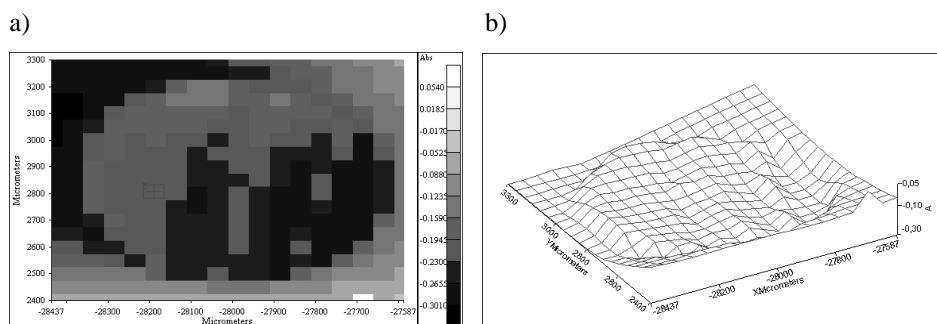
Rys. 5. Przyrost zawartości węgla i tlenu, w stosunku do stali, w warstwie wierzchniej śladów tarcia po testach tribologicznych z udziałem biododatków

Fig. 5. Change of carbon and oxygen contents, in relation to the in surface layer of the wear scars after tribological testes with the participation of bioadditives

We wszystkich widmach EDS stwierdzono większą, niż to wynika ze składu stali, zawartość węgla, oraz – w niektórych przypadkach – tlenu. Największy przyrost węgla zaobserwowano w śladzie tarcia na elementach testowych smarowanych produktem KK2 (pochodna technicznych kwasów tłuszczowych), najniższy – w śladzie tarcia na kulkach smar-

wanych produktem PL4 (pochodna szlamów pohydratacyjnych). Taka zmiana składu pierwiastkowego warstw wierzchnich może świadczyć o powstawaniu tlenków lub produktów organicznych. Wyrażna przewaga ilościowa węgla nad tlenem może sugerować, że ilość tlenowych związków, mogących korzystnie wpływać na robocze powierzchnie tarcia jest ograniczona.

Ponieważ w śladzie zużycia stwierdzono obecność węgla i w niektórych przypadkach tlenu, w celu zidentyfikowania struktury cząsteczkowej powstających produktów elementy węzła tarcia poddano badaniom mikrospektrofotometrycznym w podczerwieni. Przykładową mapę FTIR powierzchni śladu tarcia przedstawiono na **Rys. 6**.



Rys. 6. Rozkład absorbancji promieniowania IR w śladzie tarcia na kulce smarowanej PL4 w postaci map: a) całkowitej absorbancji, b) projekcji powierzchniowej

Fig. 6. Distribution of IR absorbance on ball wear scar lubricated with PL4 in the form of: a) total absorbance map, b) surface projection map

Nie stwierdzono obecności związków organicznych na powierzchni śladów tarcia, co nie wyklucza obecności warstwy granicznej utworzonej np. z tlenków lub węglików. Uzyskany w ten sposób obraz ma ograniczoną wartość diagnostyczną w tego typu badaniach, ponieważ topografia powierzchni wpływa na wielkość absorbancji.

Uwzględniając bardzo niską chropowatość powierzchni strefy tarcia oraz niski współczynnik tarcia, można przyjąć, iż pochodna szlamów pohydratacyjnych (PL4) w ekologicznych bazach olejowych (np. w syntetycznym oleju poli- α -olefinowym lub estrowym) umożliwi powstawanie skutecznych warstw ochronnych, minimalizujących negatywne skutki tarcia [L. 14].

PODSUMOWANIE

Badania mikrostruktury i warstwy wierzchniej powierzchni tarcia wykazały, że rodzaj zastosowanego środka smarowego w istotny sposób wpływa na mikrostrukturę powierzchni tarcia. Na podstawie analizy uzyskanych wyników stwierdzono, że spośród zbadanych produktów odpadowych z rafinacji oleju rzepakowego pochodna szlamów pohydratacyjnych (PL4) może być efektywnym dodatkiem uszlachetniającym do biodegradowanych olejów syntetycznych. Wpływa ona na złagodzenie przebiegu ściernego zużycia tribologicznego, co przejawia się niską chropowatością zużytych obszarów oraz niskim współczynnikiem tarcia. Wniosekowanie o przydatności tego produktu jako efektywnego dodatku smarowego wymaga jednak skomponowania środków smarowych z jego udziałem i zweryfikowanie ich właściwości tribologicznych.

LITERATURA

1. Płaza S., Celichowski G., Margielewski L., Korczak E.: Środki smarowe a środowisko. Mat. konf. „Problemy ochrony środowiska związane z użytkowaniem produktów naftowych”, Kraków, 1999.
2. Żółtowski B.: Oleje silnikowe w środowisku. www.pan-ol.lublin.pl/wydawnictwa/motrol6/Zoltowski.pdf
3. Bartz W.J.: Ecotribology: Environmentally acceptable tribological practices. *Trib. Int.*, 2006, 39, 728–733.
4. Battersby N.: Base fluids for environmentally acceptable lubricants – What does biodegradable really mean? 14th Int. Coll. Tribology, Esslingen (Germany), 2004, 735–742.
5. Beran E.: Biodegradowalność jako nowe kryterium w ocenie jakości olejów smarowych. *Przemysł Chemiczny*, 2005, 5(84), 320–328.
6. Kajdas Cz.: Ekologiczne problemy smarowania. *Tribologia*, 2000, 3, 981–999.
7. Frydrych J., Kajdas Cz., Kołodziejczyk K.: Badanie ekologicznych dodatków przeciwzużyciowych typu CHO i CHO/CHNO w modelowych olejach podstawowych. *Problemy Eksploatacji*, 2004, 1, 173–183.
8. Niewiadowski H.: *Technologia tłuszczów jadalnych*. WNT, Warszawa, 1993.
9. Kołodziejczyk A.: *Naturalne związki organiczne*. Warszawa, PWN 2003.
10. Fajkis S., Barbusiński K.: Spostok – małowartościowy odpad czy cenny surowiec? *Chemik*, 2006, 7–8, 394–399.
11. Fajkis S., Barbusiński K.: Ekologiczne aspekty rozszczepiania sopsotoku. *Przemysł Chemiczny*, 2008, 1, 38–42.

12. Siwiec E., Molenda J.: Ocena przydatności produktów odpadowych z rafinacji olejów roślinnych do wytwarzania ekologicznych dodatków uszlachetniających”. Tribologia, 2007, 3–4, 215–227.
13. Siwiec E.: Wpływ wybranych biododatków na właściwości użytkowe naturalnych i syntetycznych olejów smarowych. (Rozprawa doktorska). Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii, 2009.

Recenzent:
Janusz JANECKI

Summary

This article presents the results of the investigation of structure and chemical composition of wear scar surfaces that influence antiwear characteristics of bioadditives received from waste materials from refining of rape oil. It has been concluded that the type of lubricant used influences the mechanism of surface layer creation, resulting in a change of friction surface microstructure. The content of carbon and, in some cases, oxygen in the wear contact region has been higher than outside this region. It can be evidence of the formation of organic compounds or oxides and carbides during friction.

