

Elżbieta SIWIEC*, Ewa PAWELEC*

WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNE BIODODATKÓW POCHODZENIA ROŚLINNEGO O DZIAŁANIU PRZECIWZUŻYCIOWYM

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF ANTIWEAR BIOADDITIVES FROM VEGETABLE OILS

Słowa kluczowe:

biododatki, ekologiczne oleje smarowe, właściwości przeciwzużyciowe, lepkość dynamiczna, krzywa płynięcia, właściwości reologiczne

Key words:

bioadditives, ecological lubricants, antiwear properties, dynamic viscosity, flow curve, rheological properties

Streszczenie

Przedstawiono wyniki badań tribologicznych i reologicznych modelowych kompozycji smarowych zawierających biododatki otrzymane z surowców odnawialnych (olejów roślinnych). Stwierdzono, że działanie

* Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Pułaskiego 6/10, 26-600 Radom, tel. (48) 364-42-41, fax (48) 36-447-65.

biododatków uzależnione jest od rodzaju bazy olejowej. Biododatki, wykazujące efektywność przeciwzużyciową w syntetycznych i roślinnych bazach olejowych, nie powodują pogorszenia ich właściwości reologicznych.

WPROWADZENIE

Rosnące w świecie wymagania techniczne i ekologiczne w odniesieniu do środków smarowych powodują poszukiwania nowych rozwiązań materiałowych, co wymusza zmianę składu substancji smarowych. W ostatnich latach obserwuje się silny trend rozwoju nowoczesnych, przyjaznych dla środowiska technologii wytwarzania materiałów eksploatacyjnych o wymaganych właściwościach użytkowych, jednocześnie spełniających wysokie kryteria ekologiczne, w tym wykazujących wysoki stopień biodegradacji po przeniknięciu do środowiska [L. 1].

W większości współczesnych kompozycji smarowych zawarte są dodatki uszlachetniające. Aby spełnić wymagania dotyczące ochrony środowiska, nie powinny one zawierać chloru i azotynów, metali (oprócz Ca), powinny wykazywać dużą zdolność do biodegradacji i charakteryzować się niską klasą szkodliwości dla wody (max WGK1) [L. 2]. To powoduje, że dąży się do zastąpienia konwencjonalnych dodatków smarnych dodatkami nowoczesnymi, nietoksycznymi, charakteryzującymi się brakiem lub znikomą szkodliwością dla środowiska naturalnego. W ITEE – PIB otrzymano wiele produktów z oleju rzepakowego, które zastosowano w charakterze ekologicznych dodatków smarnych w wytypowanych, biodegradowalnych olejach bazowych [L. 3–5]. Stwierdzono, że niektóre biokomponenty z surowców odnawialnych poprawiają właściwości przeciwzużyciowe biodegradowalnych, syntetycznych i roślinnych baz olejowych. Tak więc otrzymane biododatki spełniają jedną z podstawowych funkcji, stawianych przed środkami smarowymi – zmniejszają tarcie i zużycie współpracujących elementów. Aby mogły spełniać inne funkcje, tzn. odprowadzać ciepło z węzłów tarcia, zanieczyszczeń powstających w czasie eksploatacji układu smarowego, czy doszczelnić współpracujące elementy, kompozycje smarowe z ich udziałem powinny charakteryzować się odpowiednim poziomem właściwości reologicznych (lepkości w temperaturach dodatnich i ujemnych, odporności na ścinanie) [L. 6–8].

Oleje smarowe zmieniają swoją lepkość wraz ze zmianą temperatury. Podczas eksploatacji urządzeń zjawisko to może być groźne w skutkach ze względu na zaburzenia w procesie smarowania. Może to doprowadzić do trudności w uruchamianiu maszyny lub też uniemożliwić uruchomienie, dlatego tak ważny jest dobór oleju o odpowiedniej lepkości oraz znajomość tendencji do zmian lepkości wraz ze zmianami temperatury. Im mniejsze zmiany lepkości w funkcji temperatury wykazuje olej smarowy, tym wyższa jest jego wartość użytkowa. Ważnym parametrem reologicznym, z punktu widzenia eksploatacji, jest odporność na ścinanie. W czasie pracy olejów obserwuje się znaczne zmniejszenie ich lepkości. Przyczyną jej zmniejszenia może być działanie sił ścinających. Zjawisko ścinania zachodzi m.in. podczas tarcia dwóch powierzchni, między którymi znajduje się warstwa oleju, w szczególności w warunkach dużych nacisków, przy dużych prędkościach przemieszczania się czy też podczas przepływu przez szczeliny. Tak więc, określenie zależności lepkości od temperatury oraz prędkości ścinania pozwala na ocenę właściwości użytkowych środków smarowych.

Celem pracy było zbadanie wpływu biododatków o działaniu przeciwzuyciowym na właściwości reologiczne wybranych olejów bazowych. Określenie wpływu biododatków na charakterystyki reologiczne olejów bazowych pozwoli na zoptymalizowanie składu środka smarowego w taki sposób, aby był on najbardziej efektywny pod względem właściwości tribologicznych i reologicznych.

METODYKA BADAŃ

Obiektami badań były modelowe kompozycje, składające się z wytypowanych olejów bazowych (naturalny: rafinowany olej rzepakowy, syntetyczne: węglowodorowy- PAO4 i estrowy – PRIOLUBE 3790), w których jako dodatki uszlachetniające zastosowano: produkt modyfikacji chemicznej oleju rzepakowego (DE10) i produkt obróbki fizykochemicznej szlamów pohydratacyjnych (PL4). We wszystkich wytypowanych olejach bazowych stężenie biododatków wynosiło 5% m/m.

Właściwości smarne olejów bazowych i ich kompozycji z biododatkami badano za pomocą aparatu czterokulowego T-02 (prod. ITeE – PIB). Właściwości smarne oceniano na podstawie granicznego obciążenia zużycia (G_{oz40}) jako miary właściwości smarnych w warunkach smarowania granicznego. Im większa wartość tego parametru, tym lepsze

właściwości przeciwzużyciowe środka smarowego. Wartości G_{oz40} wyznaczano w następujących warunkach: obciążenie nadane – 392 N, czas biegu – 3600 s, prędkość obrotowa – 500 obr./min i obliczano z zależności:

$$G_{oz(40)} = 0,52 \frac{392}{d^2} \quad [\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}];$$

gdzie: d – średnia średnica śladu tarcia.

Pomiarów śladów zużycia dokonywano za pomocą mikroskopu optycznego Nikon MM-40 z dokładnością do 1 μm . Wielkości śladów zużycia mierzono równolegle i prostopadle do kierunku tarcia. Za wynik przyjmowano średnią arytmetyczną wyników pomiarów średnic śladów zużycia ze wszystkich trzech kulek nieruchomych z trzech niezależnych biegów.

Dla sporządzonych modelowych kompozycji olejowych wykonano badania reologiczne z użyciem lepkościomierza rotacyjnego Physica MCR 101 (prod. Anton Paar), wyposażonego w dyfuzyjne łożysko powietrzne, podłączone do zasilania pneumatycznego – bezolejowego kompresora Jun-Air oraz bloku osuszającego powietrze. Aparat wyposażony jest w układ Peltiera kontroli temperatury w zakresie $-40\div 200^\circ\text{C}$ oraz w zewnętrzny układ termostatujący VISCOTHERM V2, pracujący w zakresie temperatur $-20\div 200^\circ\text{C}$. Sterowanie reometrem oraz analiza danych pomiarowych odbywało się za pomocą oprogramowania Rheo-plus.

Pomiary wykonywano, stosując układ pomiarowy stożek–płytką, w zakresie szybkości ścinania $0,01\div 1000 \text{ s}^{-1}$ oraz w zakresie temperatur $-10\div 50^\circ\text{C}$.

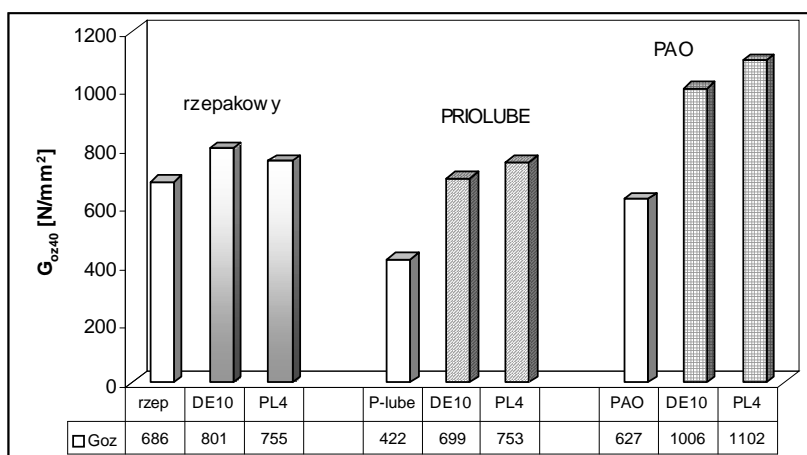
Związek pomiędzy właściwościami smarnymi a właściwościami fizykochemicznymi środków smarowych określano za pomocą współczynnika korelacji liniowej R_{xy} oraz współczynnika determinacji liniowej – R_{xy}^2 [L. 9]. Obliczenia wykonano, wykorzystując funkcje analiz statystycznych programu Excel 2000.

WYNIKI BADAŃ

Szczegółowe omówienie właściwości smarnych biododatków oraz kompozycji smarnych z ich udziałem przedstawiono w pracy [L. 3]. Dla

przypomnienia, wyniki badań tribologicznych, uzyskane dla kompozycji na bazie oleju rzepakowego i syntetycznych: estrowego (PRIOLUBE) i węglowodorowego (PAO4) i biododatków przedstawiono na **Rys. 1**.

Z danych przedstawionych na **Rys. 1** wynika, że wprowadzenie do oleju rzepakowego biododatków powoduje stosunkowo niewielką, bo nieprzekraczającą 20% poprawę granicznego obciążenia zużycia (wzrost wartości G_{oz} z 686 N/mm² dla oleju bazowego do 801 i 755 N/mm² dla kompozycji).



Rys. 1. Wpływ zastosowanych dodatków na właściwości smarne olejów bazowych
Fig. 1. Influence of used additives on lubrication properties of base oils.

Znaczną poprawę granicznego obciążenia zużycia uzyskano po wprowadzeniu biododatków do syntetycznych olejów bazowych. Użycie PL4 w charakterze dodatku uszlachetniającego do obu olejów syntetycznych powoduje, że wartości G_{oz} dla kompozycji PAO+PL4 i PRIOLUBE+PL4 były o ponad 75% wyższe niż dla olejów bazowych. Nieco mniejszy (60%) wzrost tego parametru wykazywał dodatek DE10.

Podsumowując, stwierdzono, że skuteczność działania biododatków ściśle zależy od rodzaju oleju bazowego.

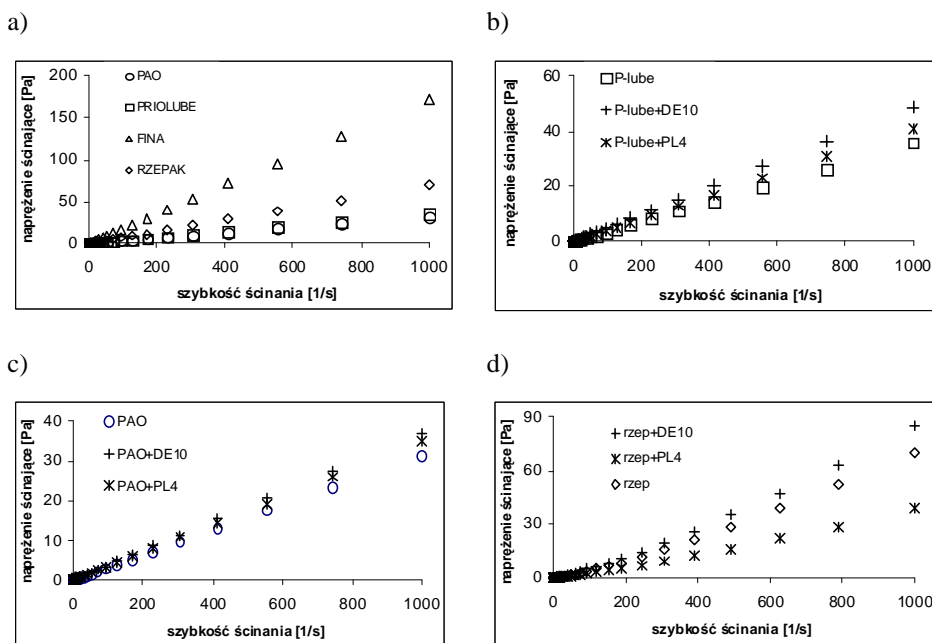
Wpływ zastosowanych dodatków na właściwości reologiczne olejów bazowych przedstawiono na **Rys. 2 a–d**. Jak wynika z przedstawionych danych, wszystkie oleje bazowe (**Rys. 2a**) i prawie wszystkie ich kompozycje z dodatkami (**Rys. 2b–c**) wykazują liniową zależność naprężeń ścinających od szybkości ścinania. W przebadanym zakresie szybkości

ścianania wykazują one właściwości płynów newtonowskich, tzn. lepkość ich nie zależy od szybkości ścinania. Krzywe te można z dobrą dokładnością (R^2 w przedziale $0.996 \div 0.999$) opisać za pomocą równania Oswalda de Waela:

$$\eta = k\dot{\gamma}^{n-1}.$$

W przypadku kompozycji na bazie oleju rzepakowego (**Rys. 2d**) biododatki powodują zmianę ich właściwości reologicznych z newtonowskich na plastyczno-lepkie (lepkość zależna od prędkości ścinania). Krzywe płynięcia tych kompozycji najlepiej opisuje model Herschela i Bulkleya:

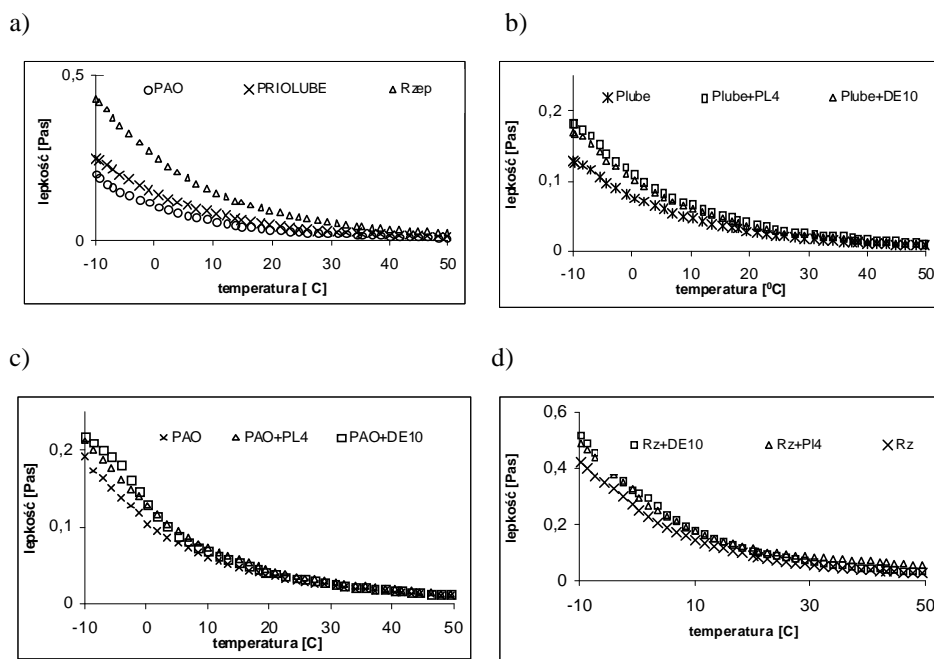
$$\tau = \tau_0 + k\dot{\gamma}^n.$$



Rys. 2. Krzywe płynięcia olejów bazowych (a) oraz kompozycji olejowych z biododatkami na bazie: b) PRIOLUBE, c) PAO4, d) oleju rzepakowego

Fig. 2. Flow curves of: a) base oils; and oil composition with bioadditives based on: b) PRIOLUBE, c) PAO4, d) rapeseed oil

Wpływ temperatury na lepkość dynamiczną olejów bazowych i ich modelowych kompozycji z wytypowanymi dodatkami przedstawiono na **Rys. 3**.



Rys. 3. Wpływ temperatury na lepkość dynamiczną olejów bazowych (a) oraz kompozycji olejowych z biododatkami na bazie b) PRIOLUBE, c) PAO4, d) oleju rzepakowego

Fig. 3. Influence of temperature on the dynamic viscosity of: a) base oils; and oil composition with bioadditives based on: b) PRIOLUBE, c) PAO4, d) rapeseed oil

Z analizy uzyskanych danych wynika, że wraz z obniżeniem temperatury rośnie lepkość dynamiczna wszystkich badanych środków smarowych. Zakres zmian jest różny dla poszczególnych olejów i ich kompozycji (**Tab. 1**). Dla zobrazowania wielkości tych zmian lepkości w temp. -10 i 50°C odniesiono do lepkości w temp. 20°C .

Tabela 1. Zakres zmian lepkości dynamicznej olejów bazowych i ich kompozycji smarowych z biododatkami

Table 1. Changes of dynamic viscosity of base oils and their lubricant compositions with bioadditives

Rodzaj środka smarowego	Wyjściowa lepkość dynamiczna w temp. 20°C η [Pas]	Lepkość dynamiczna w temp. -10°C η_1 [Pas]	Wzrost lepkości w temp. -10°C $\frac{\eta_1}{\eta} 100\%$ [%]	Lepkość dynamiczna w temp. 50°C η_2 [Pas]	Spadek lepkości w temp. 50°C $\frac{\eta_2}{\eta} 100\%$ [%]
PRIOLUBE	0,0491	0,248	505	0,0134	73
PRIOLUBE+DE10	0,0367	0,17	463	0,00947	75
PRIOLUBE+PL4	0,0422	0,184	436	0,0118	72
PAO 4	0,0375	0,203	545	0,0106	72
PAO+DE10	0,0411	0,232	564	0,0116	72
PAO+PL4	0,045	0,218	448	0,0123	73
olej rzepakowy	0,0915	0,433	473	0,0265	72
Rzep+DE10	0,108	0,529	489	0,0326	70
Rzep+PL4	0,115	0,498	433	0,0547	53

Jak wynika z przedstawionych danych, najlepszymi właściwościami lepkościowo-temperaturowymi charakteryzował się olej rzepakowy. Stwierdzono najmniejszy (ok. 5-krotny) wzrost lepkości w temp. -10°C w stosunku do lepkości w temp. 20°C. Wprowadzenie DE10 praktycznie nie wpływa na właściwości lepkościowo-temperaturowe oleju (ok. 5-krotny wzrost lepkości w -10°C i ok. 70% spadek lepkości w temp. 50°C). Lepszymi właściwościami lepkościowo-temperaturowymi charakteryzował się olej rzepakowy po wprowadzenie PL4 – stwierdzono ponad 4-krotny wzrost lepkości w -10°C i 50% spadek lepkości w 50°C w stosunku do lepkości w 20°C. W przypadku olejów syntetycznych wprowadzenie dodatku PL4 znacznie poprawia ich charakterystyki lepkościowo-temperaturowe. Biododatek DE10 albo nie zmienia charakterystyki reologicznej oleju bazowego (PAO), albo wpływa na nie nieznacznie (PRIOLUBE).

Wyznaczono także współzależność pomiędzy właściwościami tribologicznymi, wyrażanymi granicznym obciążeniem zużycia, a właściwościami reologicznymi, wyrażanymi lepkością w temp. -10, 20 i 50°C (**Tab. 2**).

Tabela 2. Ocena zależności pomiędzy wskaźnikami smarności a lepkością dynamiczną w temp. –10, 20 i 50°C

Table 2. Estimation of dependences between lubricity and dynamic viscosity in temperatures: –10, 20 and 50°C

Badana współ-zależność Y/X	PRIOLUBE		PAO4		OLEJ RZEPAKOWY	
	r_{xy}	R_{xy}^2	r_{xy}	R_{xy}^2	r_{xy}	R_{xy}^2
G_{oz}/η_{-10}	-0,9253	0,8562	0,7674	0,5889	0,9962	0,9925
G_{oz}/η_{20}	-0,8190	0,6707	0,6620	0,4382	0,7629	0,5821
G_{oz}/η_{50}	-0,7087	0,5023	0,9737	0,9481	0,3165	0,1001

Z przedstawionych danych wynika, że funkcyjny związek pomiędzy granicznym obciążeniem zużycia a lepkością dynamiczną w temp. –10, 20 i 50°C zależy od zastosowanego oleju bazowego. Istniejące zależności charakteryzują się zróżnicowaną siłą powiązań. Wysokie współczynniki determinacji liniowej R^2 niektórych z badanych zależności świadczą o dużym wpływie lepkości na smarność. Podsumowując, analogicznie jak w przypadku charakterystyk tribologicznych, właściwości reologiczne kompozycji smarowych zależą od rodzaju oleju bazowego. Spośród zastosowanych biododatków skuteczniejszy okazał się PL4 (pochodna szlamów pohydratacyjnych) – poprawia on charakterystyki reologiczne zarówno olejów syntetycznych, jak i oleju rzepakowego.

PODSUMOWANIE

Zbadano wpływ biododatków o działaniu przeciwzużyciowym, otrzymanych z oleju rzepakowego, na właściwości reologiczne olejów bazowych. Stwierdzono, że dla wszystkich zastosowanych środków smarowych występuje taka sama zależność – wraz z obniżeniem temperatury rośnie lepkość dynamiczna kompozycji smarowych. Zakres zmian jest różny i zależy od rodzaju oleju bazowego. Prawie wszystkie oleje bazowe i kompozycje smarowe z ich udziałem wykazują właściwości płynów newtonowskich. Wyjątek stanowią kompozycje olejowe na bazie oleju rzepakowego i biododatków, które powodują zmianę właściwości reologicznych z newtonowskich na plastyczno-lepkie. Stwierdzono także, że związek funkcyjny pomiędzy właściwościami tribologicznymi i reologicznymi środków smarowych zależy od rodzaju oleju.

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

LITERATURA

1. Bartz W.J.: Ecotribology: Environmentally acceptable tribological practices. *Trib. Int.*, 2006, 39, 728–733.
2. 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, 359–367.
3. Siwiec E., Grądkowski M.: Właściwości smarne produktów chemicznej modyfikacji oleju rzepakowego. *Tribologia*, 2005, 5, 131–140.
4. Siwiec E., Grądkowski M., Molenda J.: Właściwości tribologiczne kompozycji smarowych zawierających wybrane dodatki ekologiczne. *Tribologia*, 2007, 6, 177–187.
5. Siwiec E., Molenda J., Świgon K.: Wpływ biokomponentów otrzymanych z odpadów po rafinacji oleju rzepakowego na właściwości przeciwzużytkowe i przeciwzatarciowe syntetycznych środków smarowych. *Tribologia*, 2008, 6, 137–148.
6. Kiljański T., Dziubiński M., Sęk J., Antosik K.: Wykorzystanie pomiarów właściwości reologicznych płynów w praktyce inżynierskiej. EKMA Krzysztof Antosik, Warszawa, 2009.
7. Dziubiński M., Kiljański T., Sęk J.: Podstawy reologii i reometrii płynów. Politechnika Łódzka, Łódź 2009.
8. Wcisło G.: Określenie własności reologicznych oleju napędowego oraz biopaliw uzyskanych z Inianki. *Inżynieria Rolnicza*, 2009, 5, 295–301.
9. Woźniak M (redakcja): Statystyka ogólna. Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej w Krakowie, Kraków, 2002.

Recenzent:
Janusz JANECKI

Summary

The paper presents the results from tribological and rheological tests of model lubricant compositions containing bioadditives prepared from renewable materials such as vegetable oils. It was found that the working value of these bioadditives depends on the kind of base oil used. Bioadditives that show good antiwear efficiency in synthetic and vegetable base oils do not cause deterioration in rheological properties.