

Jolanta DRABIK*

ODPORNOŚĆ OKSYDACYJNA KOMPOZYCJI OLEJOWYCH PO TESTACH W WĘZŁACH TARCIA

THE RESISTANCE OXIDATION OF THE COMPOSITE OILS AFTER TRIBOLOGICAL TEST

Słowa kluczowe:

kompozycje olejowe, olej roślinny, dodatki, odporność oksydacyjna, współczynnik tarcia

Key words:

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

Streszczenie

Do oceny wpływu wymuszeń cieplnych węzła tarcia na zmiany jakościowe zachodzące w olejach bazowych zastosowano skaningową analizę różnicową (DSC). Badania tribologiczne prowadzono wykorzystując tester kula–tarcza w warunkach kontrolowanego grzania węzła tarcia, w skojarzeniu stal–stal w obecności ocenianych olejów. W pracy przedstawiono charakterystyki tribologiczne uzyskane dla badanych olejów w zależności od temperatury, w której prowadzono test. Przedstawiono

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

zależność pomiędzy temperaturą testu tribologicznego a odpornością oksydacyjną badanych olejów, co skutkowało zmianą współczynnika tarcia stalowego skojarzenia typu kula–tarcza.

WPROWADZENIE

Wzrost wymagań w zakresie ochrony środowiska przed negatywnymi skutkami stosowania ropopochodnych środków smarowych wymusza poszukiwanie nowych, przyjaznych ekologicznie zamienników [L. 1]. Za najbardziej perspektywiczne uznano oleje roślinne, które ze względu na wysoki stopień biodegradacji (ponad 90%), a także korzystne właściwości smarne i lepkościowo-temperaturowe mogą stanowić alternatywę dla olejów mineralnych [L. 2]. Istotnym ograniczeniem szerokiego stosowania olejów roślinnych w technice smarowniczej jest niska odporność na utlenianie wynikająca z obecności wiązań nienasyconych. Jednym ze sposobów zabezpieczenia tych olejów jest stosowanie inhibitorów utleniania, które powodują przerwanie reakcji utleniania na etapie inicjacji. Skuteczność ich działania zależy od budowy chemicznej olejów roślinnych, natomiast dokonanie doboru zarówno rodzaju, jak i ilości wymaga przeprowadzenia szeregu prac eksperymentalnych [L. 2–3]. W zrealizowanych dotychczas pracach badawczych oceniano skuteczność działania fenolowych przeciwutleniaczy w środowisku oleju roślinnego na podstawie kinetyki zmian wyznaczonych parametrów zachodzących pod wpływem przyspieszonego procesu utleniania [L. 3]. Przeprowadzone badania termoanalityczne pozwoliły na ocenę skuteczności działania zastosowanych przeciwutleniaczy i wyznaczenie stabilności oksydacyjnej kompozycji po procesie przyspieszonego utleniania [L. 3, 4]. Podstawowy problem bezpośredniego stosowania olejów roślinnych w węzłach tarcia stanowi ich podatność na proces utleniania, a jednym ze sposobów przeciwdziałania temu zjawisku jest stosowanie odpowiednio dobranych przeciwutleniaczy. Podczas eksploatacji niejednokrotnie środki smarowe narażone są na działanie podwyższonej temperatury, która przyspiesza zachodzące procesy starzeniowe i powoduje obniżenie właściwości funkcjonalnych [L. 1]. W związku z powyższym przygotowane kompozycje na bazie oleju roślinnego poddano testom tribologicznym w podwyższonych temperaturach przy ekstremalnym obciążeniu węzła tarcia. Oceniono zmianę odporności oksydacyjnej zachodzącą w badanych kompozycjach olejowych pod wpływem wymuszeń cieplnych generowanych w testowym węźle tarcia.

W pracy przedstawiono porównanie odporności na utlenianie stabilizowanego i niestabilizowanego oleju roślinnego po testach tribologicznych realizowanych w warunkach kontrolowanego grzania wężła tarcia.

PRZEDMIOT I METODYKA BADAŃ

Przedmiotem badań był niestabilizowany olej roślinny (A) oraz kompozycje olejowe przygotowane na bazie tego oleju z dodatkami zwiększającymi odporności na proces utleniania oraz właściwości smarne. Zastosowano środki przeznaczone do stabilizowania olejów roślinnych, a mianowicie przeciwutleniacz fenolowy (ETH) oraz wielofunkcyjny dodatek (BCH) zawierający w składzie oprócz przeciwutleniaczy, inhibitory korozji oraz dodatki EP/AW. Badaniom poddano kompozycje oleju roślinnego A z dodatkiem 2,5% (m/m) BCH (A-BCH-2,5) oraz 1% (m/m) ETH (A-ETH-1), które charakteryzowały się wyższą odpornością oksydacyjną niż olej niestabilizowany A.

Badania tribologiczne przeprowadzono na testerze T-11 w skojarzeniu typu kula-tarcza w trzech różnych temperaturach, $t_1 = 20^{\circ}\text{C}$, $t_2 = 60^{\circ}\text{C}$, $t_3 = 120^{\circ}\text{C}$ w warunkach smarowania zanurzeniowego, przy obciążeniu wężła tarcia 50 N i prędkości poślizgu 0,25 m/s na drodze tarcia 3000 m. Elementy testowego wężła tarcia zarówno tarcza, jak i kulka wykonane były ze stali łożyskowej ŁH15. Próbki oleju A oraz kompozycji olejowych odpowiednio oznaczono dodając symbol dotyczący temperatury testu (A- t_1 , A- t_2 , A- t_3 , A-BCH-2,5- t_1 , A-BCH-2,5- t_2 , A-BCH-2,5- t_3 , A-ETH-1- t_1 , A-ETH-1- t_2 , A-ETH-1- t_3).

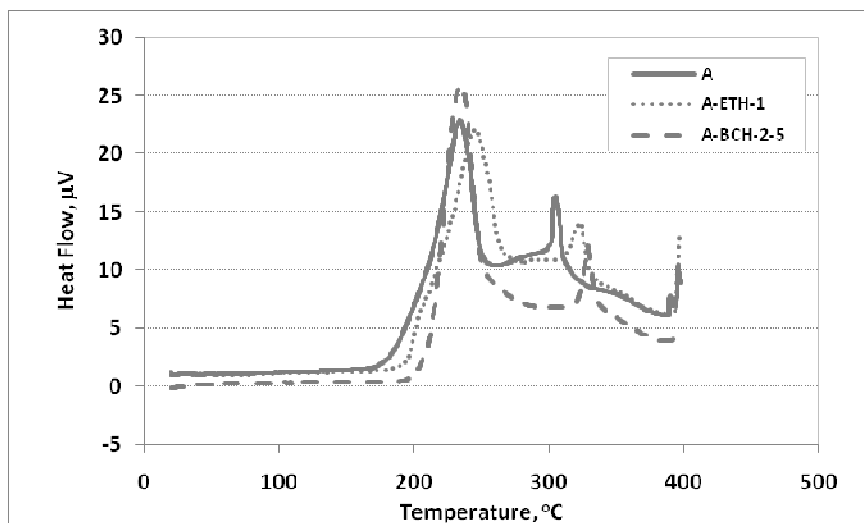
Przed i po testach tribologicznych dokonano oceny odporności na utlenianie badanych kompozycji metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej DSC prowadząc pomiary w warunkach dynamicznych przy liniowym wzroście temperatury. Warunki prowadzenia oznaczeń były jednakowe dla wszystkich próbek, a pomiary wykonano w zakresie temperatury od 20 do 400°C, masie próbki $3 \pm 0,3$ mg, szybkości nagrzewania 10°C/min, stałym przepływie gazu utleniającego tlenu 50 mL/min. Na podstawie uzyskanych krzywych DSC wyznaczono temperaturę początku utleniania (OOT) ocenianych kompozycji olejowych. Pomiary DSC realizowano przy pomocy aparatu LABSystem SETARAM TG DSC.

W celu sprawdzenia skuteczności działania zastosowanych dodatków oraz odporności sporządzonych kompozycji oleju roślinnego na wymuszenia cieplne i mechaniczne przeprowadzono testy tribologiczne w podwyższonej temperaturze.

WYNIKI BADAŃ

Odporność oksydacyjną niestabilizowanego, jak i stabilizowanego oleju roślinnego oceniono na podstawie temperatury początku utleniania (**Rys. 1, 4**). Następnie wykonano testy tribologiczne i oceniono wpływ podwyższonej temperatury testu na współczynnik tarcia oraz zużycie (**Rys. 2**). Po testach tribologicznych realizowanych w trzech różnych temperaturach, na podstawie otrzymanych krzywych DSC wyznaczono odporność oksydacyjną OOT niestabilizowanego oleju A oraz kompozycji olejowych (**Rys. 3, 4**) oraz kinetykę zmian odporności oksydacyjnej w zależności od temperatury węzła tarcia (**Rys. 5**).

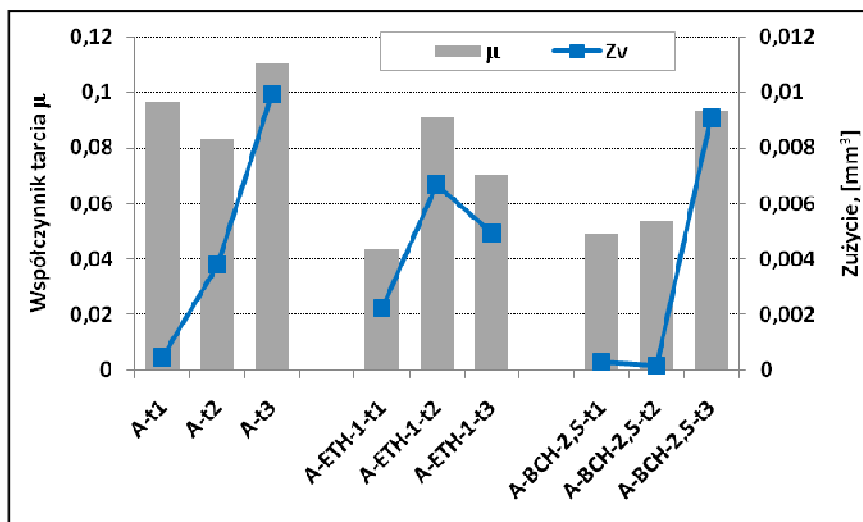
Na podstawie wyznaczonej odporności oksydacyjnej niestabilizowanego i stabilizowanego oleju roślinnego stwierdzono, że zastosowane dodatki skutecznie chronią olej roślinny przed procesem utleniania. Kompozycje olejowe charakteryzują się znacznie wyższą temperaturą początku utleniania OOT wyznaczoną z krzywych DSC w porównaniu z olejem roślinnym A. Dodatek inhibitora BCH (A-BCH-2,5) do oleju roślinnego najkorzystniej wpływa na odporność oksydacyjną oleju roślinnego A, a wyznaczona temperatura początku utleniania jest zdecydowanie wyższa niż dla oleju niestabilizowanego A (**Rys. 1, 4**).



Rys. 1. Wpływ rodzaju dodatku na odporność oksydacyjną kompozycji olejowych wyznaczonych w warunkach metody DSC

Fig. 1. Influence of the additives type of oxidation stability composite oils according to DSC

Eksperymenty tribologiczne prowadzono w obecności badanych kompozycji olejowych, a po zakończeniu testu oceniono skuteczność ich działania w zależności od temperatury testu wyznaczając współczynnik tarcia i zużycie objętościowe na podstawie pomiaru średnicy śladu zużycia kulki (**Rys. 2**) oraz oceniając zmianę odporności oksydacyjnej badanych kompozycji olejowych (**Rys. 3, 4**).



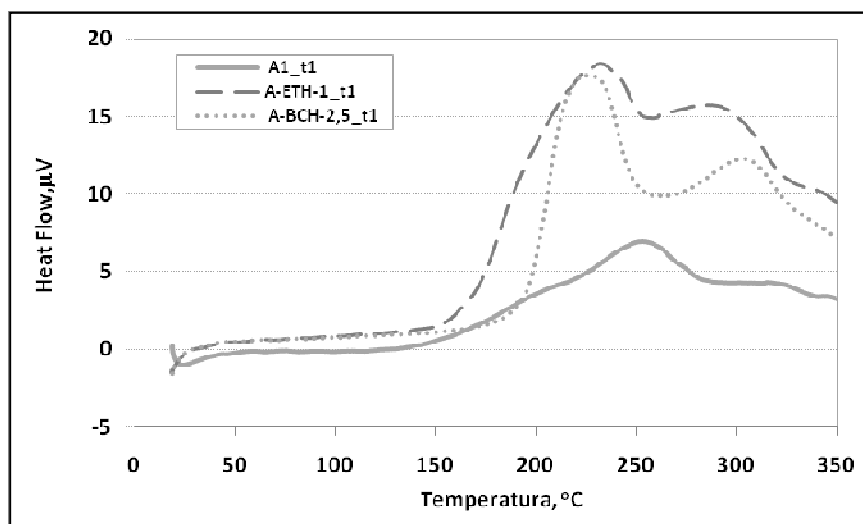
Rys. 2. Wpływ temperatury procesu tarcia na współczynnik tarcia i zużycie dla wężła tarcia typu kula–tarcza smarowanego kompozycjami oleju roślinnego
Fig. 2. Influence of the temperature of the process on the coefficient of friction and wear of the type ball-disk for the compositions of vegetable oil

Pomiary prowadzone w trzech różnych temperaturach wykazały istotny wpływ czynnika cieplnego na współczynnik tarcia i zużycie elementów wężła tarcia smarowanego olejem roślinnym A oraz kompozycjami olejowymi. Uzyskane rezultaty potwierdziły również, że jakość środka smarowego ma istotny wpływ na przebieg tarcia i zużycia. Zaobserwowano, że dodatek BCH w oleju roślinnym (A-BCH-2,5_{t1}, A-BCH_{t2}) powoduje skuteczną ochronę wężła tarcia przed zużyciem w warunkach testu prowadzonego w temperaturze 20°C i 60°C. W najwyższej temperaturze 120°C najskuteczniejszy okazał się olej stabilizowany dodatkiem ETH (A-ETH-1_{t3}), znacznie obniżając współczynnik tarcia i zużycie w porównaniu z funkcjonowaniem w tych warunkach oleju A_{t3} oraz A-BCH-2,5_{t3}.

W wyższych temperaturach wartość współczynnika tarcia dla wszystkich stabilizowanych próbek była większa niż uzyskana w temperaturze t_1 , ale zróżnicowana w zakresie ocenianych kompozycji olejowych. Stwierdzono, że zarówno kompozycja olejowa zawierająca dodatek ETH oraz BCH wpływa korzystnie na pracę węzła tarcia w porównaniu z olejem niestabilizowanym A w testach prowadzonych w temperaturze otoczenia, jak również w podwyższonych temperaturach.

Przeprowadzone eksperymentalne badania tarcia w podwyższonej temperaturze potwierdziły zależność uzyskiwanych charakterystyk trybologicznych od rodzaju kompozycji olejowych oraz od temperatury otoczenia węzła tarcia.

W celu sprawdzenia wpływu wymuszeń mechanicznych i cieplnych realizowanych w testach trybologicznych na zmianę odporności oksydacyjnej badanych kompozycji olejowych po przeprowadzonych testach wyznaczono temperaturę początku utleniania OOT (Rys. 3, 4).

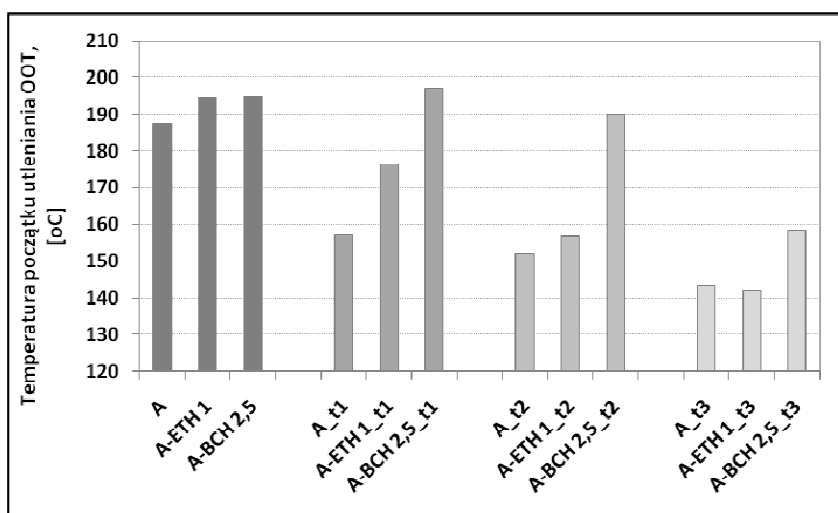


Rys. 3. Wpływ testu trybologicznego T11 realizowanego w temperaturze $t_1 = 20^\circ\text{C}$ na odporność oksydacyjną kompozycji olejowych wyznaczoną w warunkach metody DSC

Fig. 3. Influence of the tribological test T11 realized at the $t_1 = 20^\circ\text{C}$ of oxidation stability composite oils according to DSC

Porównując odporność oksydacyjną niestabilizowanego oleju A oraz kompozycji olejowych A-ETH 1, A-BCH-2,5 przed i po testach trybologicznych prowadzonych w podwyższonej temperaturze ($t_1 = 20^\circ\text{C}$, $t_2 = 60^\circ\text{C}$,

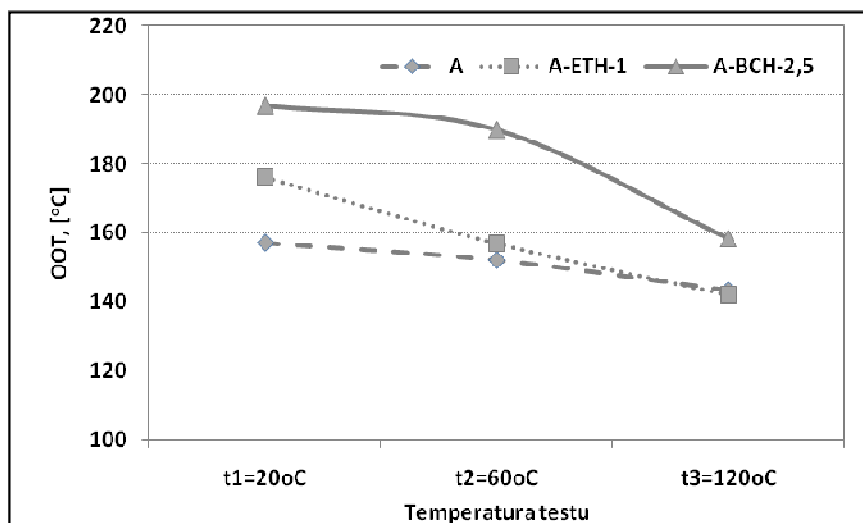
$t_3 = 120^\circ\text{C}$), stwierdzono największą zmianę odporności oksydacyjnej niestabilizowanego oleju A. Po testach tribologicznych prowadzonych w podwyższonych temperaturach nastąpił wyraźny spadek odporności oksydacyjnej niestabilizowanego oleju roślinnego A w porównaniu ze stabilizowanym olejem (**Rys. 4**). Uzyskane wyniki potwierdziły skuteczność działania zastosowanych dodatków w zakresie stabilizowania odporności oksydacyjnej ocenianej po badaniach w węzle tarcia skojarzenia kula-tarcza, prowadzonych w ściśle określonych warunkach wymuszeń cieplnych i mechanicznych.



Rys. 4. Odporność oksydacyjna kompozycji olejowych przed i po testach tribologicznych prowadzonych w temperaturze $t_1 = 20^\circ\text{C}$, $t_2 = 60^\circ\text{C}$, $t_3 = 120^\circ\text{C}$, na urządzeniu T-11 kula-tarcza

Fig. 4. The resistance oxidation composite oils according to DSC before and after tribological test realized in the temperature $t_1 = 20^\circ\text{C}$, $t_2 = 60^\circ\text{C}$, $t_3 = 120^\circ\text{C}$, on the device T-11 the ball-disk

Stwierdzono, że dodatek wielofunkcyjny BCH wykazuje najskuteczniejsze działanie ochronne w stosunku do oleju roślinnego A, co wyraża się najwyższą odpornością oksydacyjną wyznaczoną zarówno przed, jak i po testach tribologicznych. Zaobserwowano wyraźny wpływ rodzaju dodatku oraz wymuszeń cieplnych na odporność oksydacyjną badanych próbek olejowych (**Rys. 5**). Zastosowany wielofunkcyjny dodatek BCH do oleju roślinnego okazał się najskuteczniejszy zarówno w zakresie obniżenia współczynnika tarcia i zużycia, jak również stabilizacji odporności oksydacyjnej w testach tribologicznych.



Rys. 5. Zmiana odporności oksydacyjnej kompozycji olejowych wyznaczona po testach tribologicznych realizowanych w temperaturze $t_1 = 20^\circ\text{C}$, $t_2 = 60^\circ\text{C}$, $t_3 = 120^\circ\text{C}$

Fig. 5. Changes of the resistance oxidation of the composite oils after tribological test realized in the temperature $t_1 = 20^\circ\text{C}$, $t_2 = 60^\circ\text{C}$, $t_3 = 120^\circ\text{C}$

Analiza uzyskanych danych wskazuje, że w testach realizowanych w temperaturze 20°C zastosowane dodatki istotnie poprawiają odporność oksydacyjną kompozycji olejowych w porównaniu z wartością OOT wyznaczoną dla oleju niestabilizowanego A. Mniejsze zróżnicowanie odporności oksydacyjnej kompozycji olejowych zaobserwowano po testach zrealizowanych w temperaturze 60°C i 120°C , niemniej jednak zastosowane dodatki skutecznie chronią olej roślinny przed procesem utleniania w warunkach przeprowadzonych testów. Analiza wyników badań wskazuje, że preparat wielofunkcyjny BCH zawierający w swoim składzie oprócz przeciwutleniacza dodatek przeciwkorozyjny i AW/EP efektywnie chroni olej roślinny zarówno przed negatywnym skutkiem utleniania, jak i tarcia.

Przeprowadzone eksperymenty potwierdziły, że bardzo ważny jest odpowiedni dobór inhibitorów umożliwiający uzyskanie stabilnych roślinnych kompozycji olejowych, które podczas eksploatacji mogą być narażone na działanie nie tylko wymuszeń mechanicznych, ale również cieplnych. W celu skutecznej ochrony wężła tarcia narażonego na działanie podwyższonej temperatury przy doborze środków smarowych należy uwzględnić między innymi ich odporność na proces utleniania.

PODSUMOWANIE

Przeprowadzone eksperymentalne badania potwierdziły istotną zależność uzyskiwanych charakterystyk tribologicznych od rodzaju kompozycji olejowej i wymuszeń cieplnych wężła tarcia. Stężenie i rodzaj dodatku warunkuje uzyskanie odpowiedniej odporności na utlenianie oleju bazowego. Podsumowując, w warunkach przeprowadzonych testów najskuteczniejszy okazał się dodatek wielofunkcyjny BCH, który korzystnie wpływa na stabilizację odporności oksydacyjnej, jak również na charakterystyki tribologiczne obniżając współczynnik tarcia i zużycie wężła tarcia. Skuteczna ochrona wężła tarcia przez kompozycje olejowe uzyskane na bazie oleju roślinnego potwierdza możliwość wykorzystania ich jako bazy olejowe ekologicznych środków smarowych.

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

LITERATURA

1. Brajenda K. Sharma, Atanu Adhvaryu, Joseph M. Perez, Sevim Z. Erhan: Soybean oil based greases: Influence of composition on thermo-oxidative and tribochemical behavior. *J. Agric. Food Chem.* 2005, 53, p. 2961–2968.
2. Kieke M., Klein R.: Earth friendly vegetable oil based greases thickened with organophilic clay. *NLGI Spokesman*, Vol.67, no. 9, 2003.
3. Drabik J. i zespół: Zwiększenie trwałości oksydacyjnej kompozycji olejowych i smarnych inhibitowanych naturalnymi antyoksydantami. Sprawozdanie z projektu badawczego grantu nr N205 011 32/0443, Radom 2009.
4. Szałajko U., Fiszer S.: Stabilność oksydacyjna mineralnych, syntetycznych i roślinnych olejów smarowych. *Nafta-Gaz*, nr 9/1998.
5. Wroniak M., Łukasik D., Maszewska M. Porównanie stabilności oksydatywnej wybranych olejów tłoczonych na zimno z olejami rafinowanymi. *Żywność. Nauka, Technologia, Jakość*, 2006, 1 (46), s. 214–221.

Recenzent:
Janusz JANECKI

Summary

The experimentally determined oxidation stability of the compositions based on vegetable oils are presented. Analysed oxidation onset temperature was obtained from the Different Scanning Calorimetry (DSC) curves, which provide the rapid prediction of the oxidative stability of lubricants.

Several oils have been tested using a ball-disk testing machine. The tribological tests were done at the temperatures of 20°C, 60°C and 120°C. The influence of the temperature of tribological tests on the change of the resistance oxidation of oil compositions is introduced in the article.

The profitable influence of applied inhibitors was affirmed on the stability of the propriety of studied oil compositions after the tribological test.