

Jolanta DRABIK*

**WYMUSZENIA CIEPLNE W TESTACH
TRIBOLOGICZNYCH A SKUTECZNOŚĆ
DZIAŁANIA NIETOKSYCZNYCH SMARÓW
PLASTYCZNYCH**

**THERMAL LOAD IN THE TRIBOLOGICAL TESTS
AGAINST THE PERFORMANCE OF THE NON-TOXIC
GREASES**

Słowa kluczowe:

smary plastyczne, kompozycje olejowe, dodatki, odporność oksydacyjna, współczynnik tarcia

Key words:

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

Streszczenie

W opracowaniu przedstawiono ocenę wpływu temperatury otoczenia na charakterystyki tribologiczne skojarzenia ciernego pracującego w obecności nietoksycznych smarów plastycznych. Oceniono stan powierzchni elementów trących skojarzenia typu kula-tarcza po testach prowadzonych przy zadanej, stałej temperaturze (20°C, 60°C, 120°C). Poza zmienną temperaturą testu pozostałe pa-

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

rametry były jednakowe dla wszystkich ocenianych kompozycji smarnych. Przedstawiono zależność pomiędzy temperaturą testu a współczynnika tarcia i zużycia stalowego modelowego skojarzenia typu kula-tarcza smarowanego badanymi smarami. Po testach tribologicznych oceniono wpływ wymuszeń cieplnych na zmianę odporności oksydacyjnej badanych smarów, wykorzystując różnicową kalorymetrię skaningową DSC. Na podstawie uzyskanych rezultatów oceniono skuteczność działania zastosowanych smarów plastycznych narażonych na działanie wymuszeń cieplnych w węzłach tarcia.

WPROWADZENIE

Rosnące zapotrzebowanie na nietoksyczne produkty smarowe do stosowania w łożyskach maszyn pracujących w przemyśle spożywczym było podstawą do podjęcia prac badawczych mających na celu opracowanie smarów plastycznych na bazie olejów roślinnych o podwyższonej odporności na utleniania [L. 1–3]. Zmiany zachodzące w środkach smarowych podczas eksploatacji związane są przede wszystkim z oddziaływaniem tlenu, podwyższonej temperatury i działaniem katalitycznym metali, co prowadzi do niekorzystnych zmian prowadzących do pogorszenia ich trwałości użytkowej. Podstawowy problem bezpośredniego stosowania środków smarowych na bazie olejów roślinnych w węzłach tarcia stanowi ich podatność na proces utleniania, a jednym ze sposobów przeciwdziałania temu zjawisku jest stosowanie odpowiednio dobranych przeciwutleniaczy. Jak wiadomo oleje roślinne charakteryzują się niewystarczającą stabilnością oksydacyjną, która uniemożliwia ich bezpośrednie wykorzystanie do produkcji środków smarowych. Procesy utleniania powodują występowanie nieodwracalnych zmian w składzie chemicznym oleju, co ma niekorzystny wpływ na właściwości funkcjonalne opracowywanych roślinnych środków smarowych [L. 3, 4]. Pomimo że na pierwszym etapie utleniania tych środków powstające związki polarne mogą tworzyć na powierzchni metalicznej ochronną warstwę zapobiegającą stykaniu się powierzchni współpracujących, co skutkuje nieznacznym podwyższeniem właściwości przeciwzużyciowych środka. Jednak w dalszym procesie powstające produkty utleniania obniżają właściwości dyspergująco-myjące, a nagromadzenie osadów prowadzi najczęściej do zatarcia współpracujących elementów. Skutki tribologiczne działania produktów utleniania olejów zależą w równej mierze od rodzaju środka smarowego, jak również charakteru wymuszeń występujących w węzle tarcia podczas eksploatacji. W związku z powyższym jednym z najważniejszych kryteriów oceny przydatności środków smarowych na bazie olejów roślinnych do szerokiego stosowania w maszynach i urządzeniach jest ich odporność na proces utleniania.

W celu zabezpieczenia smarów plastycznych wytworzonych na bazie oleju roślinnego, przed negatywnymi skutkami procesów starzenia zastosowano jako inhibitor utleniania preparat zawierający sylimarynę, uzyskany z bielma ostropestu plamistego, a opracowany w Instytucie Chemii Przemysłowej w Warsza-

wie [L. 2, 3]. Otrzymany ekstrakt zawierał oprócz oleju znaczną część substancji czynnych tj. fosfolipidów, flawonoidów i steroli, że wykazywał właściwości przeciwutleniające silniejsze niż witamina E, a także działanie promieniochronne w zakresie promieniowania UVB (290–320 nm) i UVC (220–290 nm) oraz bakteriostatyczne [L. 2, 6, 7]. Opracowany w Instytucie Chemii Przemysłowej sposób ekstrakcji odpadowego bielma z ostropestu plamistego niskocząsteczkowym alkoholem doprowadził do uzyskania stałego preparatu o właściwościach inhibitora utleniania [L. 2, 5]. Wartością użyteczną pracy realizowanej w ramach programu badawczego było wskazanie kierunku zagospodarowania odpadu z bielma ostropestu plamistego jako pełnowartościowego produktu do stabilizowania odporności oksydacyjnej i właściwości smarnych oleju roślinnego [L. 3, 8]. Wykazana w pracy [L. 8] skuteczność działania preparatu z bielma ostropestu plamistego jako inhibitora utleniania olejów roślinnych była podstawą ukierunkowania dalszych prac badawczych nad opracowaniem odpornych na wymuszenia cieplne i mechaniczne roślinnych smarów plastycznych. W niniejszej pracy przedstawiono wyniki odporności na utlenianie stabilizowanego i niestabilizowanego roślinnego smaru plastycznego przed i po testach tribologicznych realizowanych w warunkach kontrolowanego grzania i przy ekstremalnym, w warunkach testu, obciążeniu węzła tarcia. Analizując wyniki testów oceniono skuteczność działania stałego ekstraktu z bielma ostropestu plamistego jako inhibitora utleniania wykorzystanego do zabezpieczenia roślinnego smaru plastycznego przed działaniem wymuszeń generowanych w modelowym węźle tarcia skojarzenia kula–tarcza.

PRZEDMIOT I METODYKA BADAŃ

Przedmiotem badań był niestabilizowany oraz stabilizowany smar plastyczny na bazie oleju roślinnego. Frakcję stałą (S), uzyskaną z bielma ostropestu plamistego zawierającą sylimarynę, zastosowano jako inhibitor utleniania roślinnego smaru plastycznego. Badaniom odporności oksydacyjnej oraz testom tribologicznym poddano smar bez dodatku oraz zawierający 0,5% (m/m) oraz 1% (m/m) preparatu (S), a próbki oznaczono odpowiednio: Smar 1, Smar 2 i Smar 3.

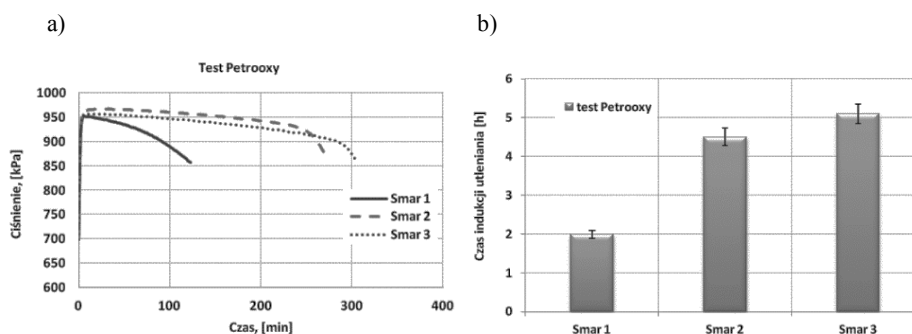
Skuteczność działania naturalnego inhibitora w smarze plastycznym oceniono na podstawie odporności i stabilności oksydacyjnej wyznaczonej metodami analizy termicznej. Odporność na utlenianie badanych smarów wyznaczono metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej DSC, prowadząc pomiary w warunkach dynamicznych przy liniowym wzroście temperatury z szybkością 10°C/min, w zakresie od 20 do 400°C, stałym przepływie tlenu 50 mL/min oraz masie próbki 3±0,3 mg. Pomiary DSC realizowano aparatem LABSystem SETARAM TG DSC. Na podstawie uzyskanych krzywych DSC wyznaczono temperaturę początku utleniania (OOT) ocenianych smarów plastycznych. Stabilność oksydacyjną wyznaczono w testach przyspieszonego utleniania, wykorzystując aparat PetrooxyTM firmy Petrotest Instrument. Badane smary plastycz-

ne były utleniane strumieniem tlenu, w temperaturze 120°C, przy zachowaniu jednakowej masy próbki wynoszącej 10±0,1g.

W celu sprawdzenia odporności na wymuszenia cieplne i mechaniczne stabilizowanego smaru plastycznego przeprowadzono testy tribologiczne. Badania te zrealizowano na testerze T-11 ze skojarzeniem kula-tarcza, w trzech różnych temperaturach $t_1 = 20^\circ\text{C}$, $t_2 = 60^\circ\text{C}$, $t_3 = 120^\circ\text{C}$, przy obciążeniu węzła tarcia 50 N i prędkości poślizgu 0,25 m/s, na drodze tarcia 3000 m. Badany styk przed biegiem badawczym był napełniony badanym smarem i ogrzewany do uzyskania założonej temperatury testu. Elementy testowego zarówno tarcza, jak i kulka wykonane były ze stali łożyskowej 100Cr6. Próbki badanych smarów odpowiednio oznaczono dodając symbol określający temperaturę testu: Smar 1- t_1 , Smar 1- t_2 , Smar 1- t_3 , Smar 2- t_1 , Smar 2- t_2 , Smar 2- t_3 , Smar 3- t_1 , Smar 3- t_2 , Smar 3- t_3 . Po testach tribologicznych oceniono odporność na utlenianie badanych smarów metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej DSC. Umożliwiło to ocenę skuteczności działania preparatu zawierającego sylimarynę jako inhibitor utleniania.

WYNIKI BADAŃ

Na początku prac wyznaczono wpływ ilości wprowadzonego dodatku na stabilność i odporność oksydacyjną niestabilizowanego i stabilizowanego roślinnego smaru plastycznego. Stabilność oksydacyjną określono na podstawie testu przyspieszonego utleniania metodą Petrooxy, wyznaczając na podstawie uzyskanych wykresów spadku ciśnienia w funkcji czasu utleniania (**Rys. 1.a**) czas indukcji utleniania (**Rys. 1.b**) świadczący o odporności na proces utleniania badanych smarów plastycznych.



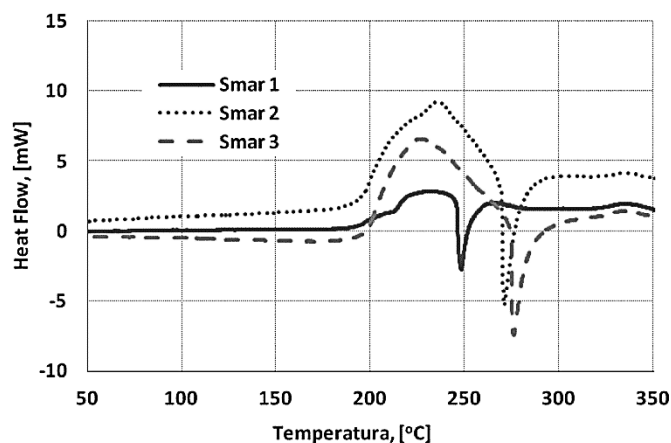
Rys. 1. Wpływ dodatku S na stabilność oksydacyjną smarów plastycznych wyznaczoną metodą Petrooxy: a) spadek ciśnienia w funkcji czasu utleniania, b) czas indukcji utleniania

Fig. 1. Influence of the additives S of oxidation stability greases according to Petrooxy

Przeprowadzone eksperymenty wskazują, iż wprowadzenie preparatu zawierającego sylimarynę do smaru plastycznego daje bardzo dobry efekt spowalniania procesu utleniania. Smary plastyczne zawierające dodatek preparatu

S (Smar 2, Smar 3) charakteryzują się wyższą odpornością i stabilnością oksydacyjną w porównaniu ze smarem niestabilizowanym (Smar 1). Stwierdzono, że już niewielka ilość preparatu S dodana do roślinnego smaru plastycznego w sposób istotny wpływa na wydłużenie czasu indukcji utleniania, co świadczy o wzroście stabilności oksydacyjnej ocenianego smaru (**Rys. 1**). Dodatek 1% m/m preparatu S (Smar 3) wydłuża czas indukcji utleniania 2,5-krotnie w stosunku do niestabilizowanego smaru plastycznego (Smar 1).

Odporność oksydacyjną niestabilizowanego jak i stabilizowanego roślinnego smaru plastycznego oceniono na podstawie temperatury początku utleniania wyznaczonej z krzywej DSC (**Rys. 2**). Dodatek preparatu S do smaru plastycznego w zakresie ocenianych stężeń spowodował zmianę przebiegu krzywej DSC, co świadczy o tym, że przemiany związane z procesem utleniania smaru niestabilizowanego zachodzą w niższych temperaturach niż dla smarów stabilizowanych preparatem zawierającym silimarynę. Wyznaczona temperatura początku utleniania OOT jest wyższa dla stabilizowanych smarów w porównaniu z niestabilizowanym Smarem 1 (187°C) i wynosi odpowiednio dla Smaru 2 zawierającego 0,5% m/m dodatku 192°C, a dla Smaru 3 zawierającego 1% m/m dodatku 198°C (**Rys. 5**). Przeprowadzone badania wykazały, że wprowadzenie preparatu w postaci stałej do roślinnego smaru plastycznego skutecznie zabezpiecza go przed procesem utleniania.

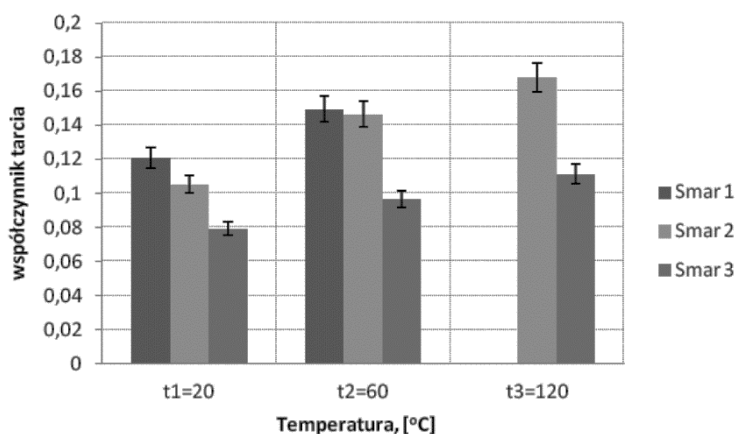


Rys. 2. Wpływ dodatku S na odporność oksydacyjną smarów plastycznych wyznaczoną metodą DSC

Fig. 2. Influence of the additives S of oxidation stability greases according to DSC

Analiza rezultatów uzyskanych w badaniach termicznych wykazała, że zastosowany preparat zawierający silimarynę skutecznie chroni roślinny smar plastyczny przed procesem utleniania. Podczas pracy elementów skojarzenia trącego wężła tarcia występują sprzyjające okoliczności do intensywnego procesu utleniania środka smarowego. Dlatego w celu sprawdzenia odporności badanych

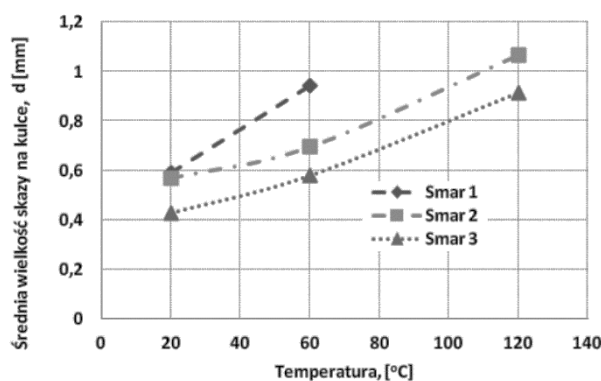
smarów roślinnych na działanie wymuszeń mechanicznych i cieplnych przeprowadzono testy tribologiczne przy stałym obciążeniu w trzech różnych temperaturach. Eksperymenty tribologiczne prowadzono w obecności badanych smarów przy zadanej i utrzymywanej w trakcie testu temperaturze $t_1 = 20^\circ\text{C}$, $t_2 = 60^\circ\text{C}$, $t_3 = 120^\circ\text{C}$. Po zakończeniu testu oceniono skuteczność działania smarów plastycznych w zależności od temperatury testu, wyznaczając współczynnik tarcia (**Rys. 3**) i zużycie (na podstawie pomiaru średnicy śladu zużycia kulki (**Rys. 4**)).



Rys. 3. Wpływ temperatury testu na współczynnik tarcia badanego skojarzenia smarowanego smarami roślinnymi

Fig. 3. Influence of the temperature of the process on the coefficient of friction of the type ball-disk for the greases of vegetable oil

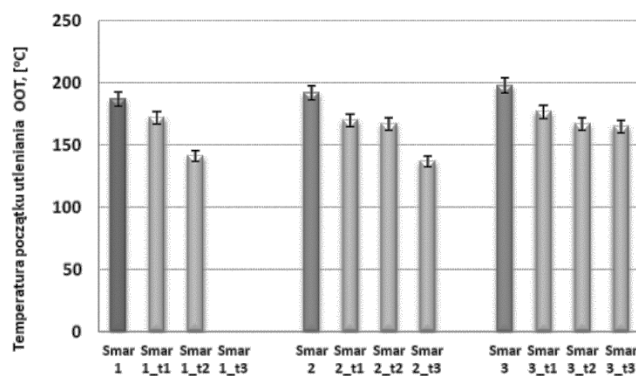
Pomiary prowadzone w trzech różnych temperaturach wykazały istotny wpływ czynnika cieplnego na współczynnik tarcia i zużycie elementów wężła tarcia smarowanego badanymi smarami plastycznymi. Po teście prowadzonym w temperaturze $t_2 = 60^\circ\text{C}$ stwierdzono, że niestabilizowany smar plastyczny (Smar 1) podczas tego testu uległ zżelowaniu. Prawdopodobną przyczyną zżelowania tego smaru była polimeryzacja nagromadzonych produktów utleniania roślinnego oleju bazowego, która wystąpiła podczas trwania testu pod wpływem zadanej temperatury i obciążenia. Z tego powodu nie wykonano dla tego smaru (Smar 1) testu w najwyższej temperaturze t_3 . Natomiast dla próbek smaru roślinnego stabilizowanego preparatem zawierającym sylimarynę wykonano cały cykl badań według założonego planu eksperymentu w trzech temperaturach. Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem temperatury testu nastąpiła wyraźna zmiana wartości współczynnika tarcia oraz zużycia elementów wężła tarcia smarowanego badanymi smarami. Stwierdzono, że dodatek preparatu do smaru plastycznego (Smar 2, Smar 3) powoduje skuteczną ochronę wężła tarcia przed zużyciem w warunkach testu prowadzonego w temperaturze 20°C , 60°C i 120°C (**Rys. 4**).



Rys. 4. Wpływ temperatury testu na średnicę skazy na kulce wężła smarowanego badanymi smarami roślinnymi

Fig. 4. Influence of the temperature of the process on the diameter of friction of the type ball-disk for the greases of vegetable oil

Analiza uzyskanych wyników, przedstawionych na **Rys. 3 i 4** wskazuje, że wprowadzenie do smaru plastycznego preparatu zawierającego silimarynę (S) powoduje wzrost odporności badanych smarów na wymuszenia cieplne generowane w testowym węźle tarcia. W przeprowadzonych testach najskuteczniejszy okazał się Smar 3 znacznie obniżający współczynnik tarcia i zużycie w odniesieniu do pozostałych smarów. Uzyskane rezultaty dowodzą, że preparat uzyskany z bielma ostropestu plamistego skutecznie chroni roślinny smar plastyczny przed procesem utleniania i wpływa korzystnie na pracę wężła tarcia w porównaniu z niestabilizowanym smarem w testach realizowanych w temperaturze otoczenia, jak również w podwyższonych temperaturach.

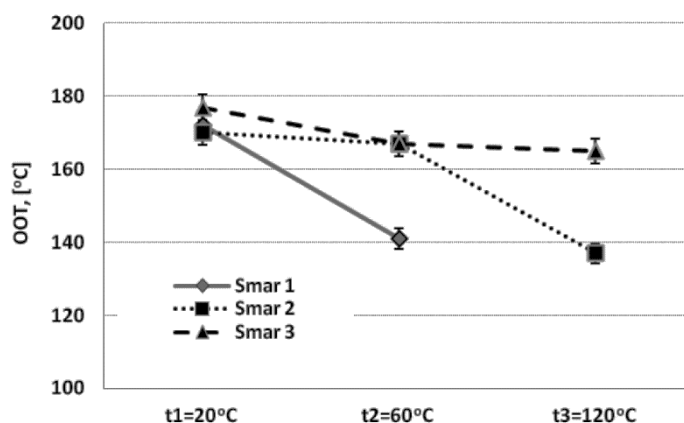


Rys. 5. Odporność oksydacyjna smarów plastycznych przed i po testach tribologicznych prowadzonych w temperaturze $t_1 = 20^\circ\text{C}$, $t_2 = 60^\circ\text{C}$, $t_3 = 120^\circ\text{C}$, na urządzeniu T-11 ze skojarzeniem kula-tarcza

Fig. 5. The resistance oxidation greases 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

Po przeprowadzonych badaniach tribologicznych sprawdzono, jak warunki testu, a mianowicie wymuszenia mechaniczne i cieplne, wpływają na zmianę odporności oksydacyjnej badanych smarów plastycznych. W tym celu po przeprowadzonych badaniach tribologicznych wykonano pomiary metodą DSC i wyznaczono temperaturę początku utleniania OOT ocenianych smarów plastycznych (**Rys. 5**).

Porównując odporność oksydacyjną badanych smarów plastycznych przed i po testach tribologicznych prowadzonych w podwyższonej temperaturze ($t_1 = 20^\circ\text{C}$, $t_2 = 60^\circ\text{C}$, $t_3 = 120^\circ\text{C}$) stwierdzono, że nastąpił wyraźny spadek odporności oksydacyjnej niestabilizowanego smaru plastycznego (Smar 1) w porównaniu ze smarami stabilizowanymi dodatkiem S (**Rys. 5, 6**). Stwierdzono, że Smar 1 bez dodatku preparatu zżelował w trakcie badania tribologicznego prowadzonego w temperaturze t_2 , co świadczy o jego niższej odporności na działanie wymuszeń cieplnych. Na tej podstawie stwierdzono, że warunki testu (temperatura 60°C i obciążenie 50 N) były zbyt ekstremalne dla niestabilizowanego smaru i spowodowały zniszczenie jego struktury.



Rys. 6. Zmiana odporności oksydacyjnej smaru plastycznego wyznaczona po badaniach tribologicznych przeprowadzonych w temperaturze $t_1 = 20^\circ\text{C}$, $t_2 = 60^\circ\text{C}$, $t_3 = 120^\circ\text{C}$

Fig. 6. 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 po badaniach realizowanych w temperaturze $t_1 = 20^\circ\text{C}$ wskazuje, że odporność oksydacyjna stabilizowanych smarów (Smar 2, Smar 3) jest porównywalna z odpornością smaru niestabilizowanego (Smar 1). W tym przypadku warunki badania tribologicznego, niska temperatura t_1 (20°C) oraz wymuszenia mechaniczne nie wpłynęły na zmianę odporności oksydacyjnej badanych smarów plastycznych. Większe zróżnicowanie odporności oksydacyjnej stabilizowanych smarów roślinnych w porównaniu ze smarem niestabilizowanym obserwowano po badaniach realizowanych w wyższej temperatu-

rze t_2 (60°C) oraz t_3 (120°C). Najwyższą odpornością oksydacyjną wyznaczoną metodą DSC zarówno przed, jak i po badaniach tribologicznych charakteryzuje się smar roślinny (Smar 3) zawierający 1% m/m preparatu S. Uzyskane wyniki potwierdziły skuteczność działania zastosowanego dodatku w roślinnym smarze plastycznym w zakresie podwyższenia odporności na wymuszenia cieplne i mechaniczne realizowane w węźle tarcia skojarzenia kula–tarcza.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że im wyższa odporność i stabilność oksydacyjna badanych roślinnych smarów plastycznych wyznaczona metodami analizy termicznej, tym skuteczniejsza jest ochrona węzła tarcia narażonego na działanie podwyższonych temperatur.

PODSUMOWANIE

Wprowadzenie preparatu S, uzyskanego z bielma ostropestu plamistego, do gotowego roślinnego smaru plastycznego wpływa korzystnie na spowalnianie procesu utleniania. Stabilizowane tym dodatkiem smary plastyczne charakteryzują się wyższą odpornością i stabilnością oksydacyjną w porównaniu z niestabilizowanym smarem plastycznym. Analizując zmiany odporności oksydacyjnej zachodzące w tych smarach pod wpływem wymuszeń cieplnych realizowanych w badaniach tribologicznych, stwierdzono, że zastosowany dodatek skutecznie zabezpiecza smary przed procesem utleniania.

Przeprowadzone badania pozwoliły na stwierdzenie, że frakcja stała S jest skutecznym inhibitorem procesu utleniania roślinnego smaru plastycznego, i oprócz działania przeciwutleniającego wykazuje działanie przeciwzużyciowe.

Przeprowadzone eksperymenty potwierdziły istotną zależność uzyskanych charakterystyk tribologicznych od zastosowanego inhibitora utleniania umożliwiającego uzyskanie stabilnych roślinnych smarów plastycznych, które podczas eksploatacji narażone są na działanie nie tylko wymuszeń mechanicznych, ale również cieplnych.

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

LITERATURA

1. Drabik J., Trzos M.: Modelling relation between oxidation resistance and tribological properties of non-toxic lubricants with the use of artificial neural networks. *J. Therm. Anal. Calorim.* DOI 10.1007/s10973-011-2176-3.
2. Zgłoszenie patentowe nr P-351232.
3. Drabik J., Pawelec J., Szczucińska A.: Ocena zmian właściwości użytkowych stabilizowanego oleju roślinnego. *Tribologia* nr 2/2008, s. 153–166.
4. Drabik J.: Ocena odporności na utlenianie oraz właściwości smarnych kompozycji oleju roślinnego. *Tribologia* nr 3/ 2009, s. 41–50.

5. Szczucińska A., Lipkowski A.W., Baranowska B., Walisiewicz-Niedbalska W., Różycki K., Maciuszczak-Kotlarek H.: Utylizacja odpadu nasion ostropestu plamistego. I Olej z ostropestu plamistego jako antyutleniacz. *Rośliny Oleiste* nr 2, 2002, s. 717–724.
6. Duan L., Carrier D.J., Clausen E.C.: *Appl Biochem Biotechnol*, 113–116, 559–568, 2004
7. Wallace S.N., Carrier D.J., Clausen E.C.: *Phytochem Anal*, 16(1), 7–16, 2005.
8. 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.

Summary

This article presents an assessment of the heat influence on the tribological characteristics of the friction couple that was lubricated by the grease. After the tribological tests, the states of the surface of the frictional elements were assessed. The tests were conducted with an assigned and stable temperatures (20°C, 60°C, 120°C) with the use of the ball-on-disc couple. Beyond the variable heat factor, the other parameters of the test, such as: load, speed, and the role of friction were the same for all of the assessed lubricating compositions. The relationships between temperature and the friction coefficients, as well as wear of the steel elements of the friction couple that were lubricated with the use of the tested greases were presented. After tribological tests, the influences of the thermal load on oxidation stability of greases were tested with the use of Differential Scanning Calorimetry (DSC). Based on the research results, the efficacy of each of the greases applied was analysed. The research results revealed good lubricating properties and thermal stability of the lubricants, and proved the usefulness of the greases in the frictional contacts that are exposed to heat load.