

Elżbieta ROGOŚ*

WŁAŚCIWOŚCI TRIBOLOGICZNE OLEJÓW ROŚLINNYCH JAKO POTENCJALNYCH BAZ ŚRODKÓW SMAROWYCH

TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF VEGETABLE OILS AS POTENTIAL LUBRICANT BASES

Słowa kluczowe:

oleje roślinne, właściwości przeciwzużyciowe, właściwości przeciwzatarciowe, ślad zużycia

Key words:

vegetable oils, antiwear properties, extreme-pressure properties, wear scar

Streszczenie

Przedstawiono wyniki badań właściwości smarnych olejów roślinnych jako potencjalnych baz dla środków smarowych. Były to oleje surowe i rafinowane, niezawierające dodatków uszlachetniających. Dla porównania zbadano takie same właściwości mineralnego oleju maszynowego L-AN 46. Oceniono właściwości przeciwzużyciowe i przeciwzatarciowe olejów z wykorzystaniem aparatu czterokulowego oraz testera T-02 dla skojarzenia stal–stal. Po badaniach tribologicznych wykonano analizę powierzchni śladów tarcia. Stwierdzono, że

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

oleje roślinne zapewniały wyższą ochronę precizyjności i przeciwwzrostową węzła tarcia niż olej mineralny. Mogły stanowić bazę dla biodegradowalnych środków smarowych.

WPROWADZENIE

Podstawowym założeniem światowej i europejskiej polityki ekologicznej jest przeciwdziałanie powstawaniu odpadów [L. 1–3]. Istotne znaczenie ma ograniczenie ilości odpadów zaliczonych do niebezpiecznych, szczególnie jeśli następuje ich interakcja z otoczeniem [L. 4, 5]. Preferowane są działania mające na celu rozwój i upowszechnianie produktów przyjaznych środowisku. W wielu krajach wprowadzane są rozporządzenia określające kryteria ekologiczne dotyczące ich składu chemicznego i obszarów stosowania. Dotyczy to m.in. powszechnych w użyciu naftowych środków smarowych i cieczy roboczych, które negatywny wpływ na środowisko wykazują na każdym etapie eksploatacji. Szkodliwe są składniki bazy naftowej, dodatków modyfikujących, a także produkty przemian oksydacyjnych powstające w czasie użytkowania [L. 6–8]. Ze składu chemicznego olejów i cieczy są eliminowane lub bardzo ograniczane szkodliwe dla środowiska składniki: wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, związki chloru, fosforu, chloroparafiny i innych [L. 9]. Równolegle wskazywane są miejsca, gdzie ochrona środowiska jest szczególnie istotna i powinny być stosowane produkty nietoksyczne, ulegające szybkiemu rozkładowi pod wpływem mikroorganizmów. Przede wszystkim ma to miejsce w otwartych systemach smarowania oraz maszynach i urządzeniach pracujących na wolnym powietrzu, np. stosowanych w rolnictwie, leśnictwie, maszynach drogowych, budowlanych, oczyszczalniach ścieków [L. 8, 10].

Zamiennikami baz naftowych przy wytwarzaniu biodegradowalnych środków smarowych i cieczy roboczych są surowce roślinne i syntetyczne. Spośród surowców roślinnych na świecie najczęściej wykorzystywany jest olej sojowy, w krajach europejskich olej rzepakowy oraz produkty ich chemicznej modyfikacji [L. 11–13]. Na rynku obecne są również inne rodzaje olejów roślinnych możliwych do wykorzystania w takich zastosowaniach. W artykule przedstawiono wyniki badań właściwości smarnych wybranych olejów roślinnych jako potencjalnych zamienników baz naftowych dla środków smarowych.

PRZEDMIOT I METODY BADAŃ

Przedmiotem badań były oleje roślinne dostępne na polskim rynku, mogące stanowić składniki bazowe dla biodegradowalnych olejów przemysłowych. Były to: surowy i rafinowany olej rzepakowy, surowy i rafinowany olej sojowy, surowy i rafinowany olej słonecznikowy, olej rycynowy, gorczycowy i lniankowy. Oleje nie zawierały dodatków uszlachetniających. W celu porównania

równolegle zbadano mineralny olej maszynowy L-AN 46 otrzymywany z produktów uzyskiwanych z ropy naftowej, praktycznie niezawierający dodatków uszlachetniających. Umożliwiło to odniesienie uzyskanych wyników badań do wymagań eksploatacyjnych baz naftowych dla środków smarowych. Podstawowe właściwości fizykochemiczne badanych olejów roślinnych i oleju maszynowego przedstawiono w **Tab. 1**.

Tabela 1. Podstawowe właściwości fizykochemiczne olejów roślinnych i oleju maszynowego L-AN 46

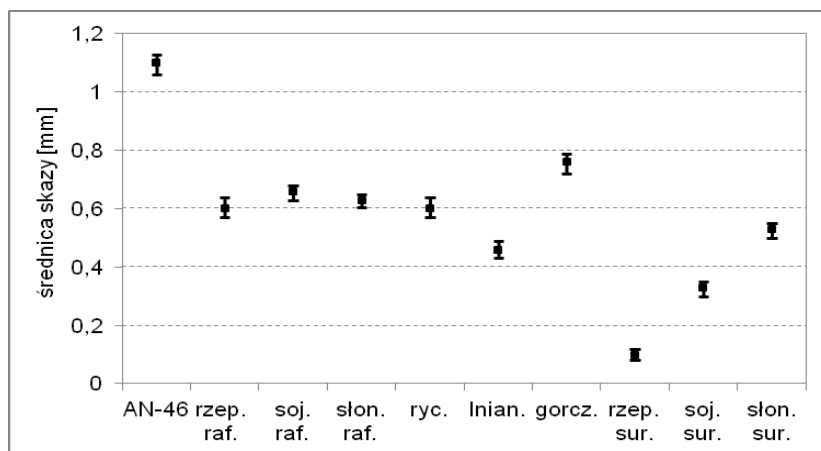
Table 1. Basic physicochemical properties of vegetable oils and machine oil L-AN 46

Właściwość	AN-46	Rzepakowy		Sojowy		Słonecznikowy		Rycynowy	Lniankowy	Gorzycowy
		surowy	rafinowany	surowy	rafinowany	surowy	rafinowany			
Lepkość kinematyczna w temp. 40°C, mm ² /s	43,9	34,5	35,7	32,6	31,9	31,9	31,0	262,5	28,8	40,2
Wskaźnik lepkości	97	236	213	204	225	191	223	73	232	221

Oceniono właściwości przeciwzużyciowe i przeciwzatarciowe olejów. Badania prowadzono zgodnie z wymaganiami normy PN-C-04147:1976 oraz metodą opracowaną w ITeE – PIB, realizowaną z zastosowaniem zmodyfikowanego urządzenia czterokulowego T-02, przy wzrastającym w sposób ciągły obciążeniu [L. 14]. W obu przypadkach elementami testowymi były kulki o średnicy 1/2", wykonane ze stali łożyskowej 100Cr6. Metodą normatywną wyznaczono wielkość średnicy skazy na kulkach (przy stałym obciążeniu 392,1 N, prędkości 150 obr./min., czasie 1 h) oraz obciążenie zespawania i średnicę skazy na kulkach testowych przy najwyższym obciążeniu niezacierającym. Natomiast za pomocą urządzenia T-02 – wartość obciążenia zacierającego oraz granicznego nacisku zatarcia (przy prędkości obrotowej wrzeciona 500 obr./min, prędkości narastania obciążenia 409 N/s, początkowym obciążeniu wężła tarcia 0 N, w temperaturze 20°C). Jako wynik końcowy podano średnią arytmetyczną z trzech pomiarów nieobarczonych błędem grubym. Po wykonaniu badań przy liniowo narastającym obciążeniu wężła tarcia oceniono powierzchnie śladów tarcia, wykorzystując skaningowy mikroskop elektronowy z rentgenowskim mikroanalizatorem dyspersji energii SEM/EDS.

WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

Porównanie wyników badań zużycia modelowego czterokulowego wężła tarcia smarowanego olejami roślinnymi i olejem mineralnym, po godzinnych testach przeprowadzonych przy stałym obciążeniu i prędkości obrotowej przedstawiono na **Rys. 1**.



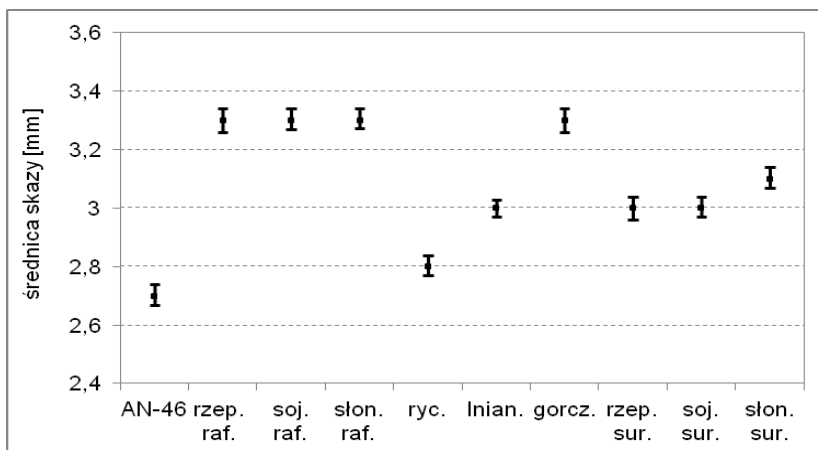
Rys. 1. Porównanie średnicy skazy olejów roślinnych i mineralnego oleju maszynowego L-AN46

Fig. 1. Comparison of diameter of vegetable oils and mineral machine oil L-AN 46

Z analizy danych przedstawionych na **Rys. 1** wynika, że oleje roślinne charakteryzowały się wyższą skutecznością ochrony testowego wężła tarcia przed zużyciem niż olej mineralny L-AN 46. Po badaniu wszystkich olejów roślinnych wyznaczono mniejsze średnice skazy na kulkach testowych niż po badaniu produktu mineralnego. Spośród olejów roślinnych najmniejszą wartość parametru wyznaczono po badaniu surowego oleju rzepakowego, największą – oleju gorczycowego. Były one odpowiednio jedenasto- i półtorakrotnie mniejsze od średnicy skazy na kulkach po badaniu oleju mineralnego. Na zdolność do przeciwzużyciowej ochrony wężła tarcia miał wpływ stopień przetworzenia olejów roślinnych. Dla olejów surowych wyznaczono mniejsze średnice skazy niż dla olejów rafinowanych, przy czym największą, wynoszącą 0,5 mm różnicę stwierdzono dla oleju rzepakowego, najmniejszą, 0,1 mm dla oleju słonecznikowego. Spośród olejów rafinowanych najwyższymi właściwościami przeciwzużyciowymi charakteryzował się olej lniankowy, najmniejszymi gorczycowy. Nie stwierdzono istotnych różnic pomiędzy pozostałymi olejami roślinnymi.

W kolejnym teście zbadano właściwości przeciwzatarciowe olejów przy skokowo narastającym obciążeniu wężła tarcia. Analiza uzyskanych wyników

badania nie wykazała różnic pomiędzy badanymi olejami roślinnymi i mineralnym olejem maszynowym rodzaju L-AN. Każdy z badanych olejów tracił zdolność przeciwdziałania zatarciu przy obciążeniu 1569 N. Niewielkie różnice występowały jedynie w wielkości średnicy skazy na kulkach testowych wyznaczonej po badaniu olejów przy najwyższym obciążeniu niezacierającym 1236 N (**Rys. 2**).



Rys. 2. Porównanie średnicy skazy przy najwyższym obciążeniu niezacierającym po badaniu olejów roślinnych i mineralnego oleju maszynowego L-AN 46

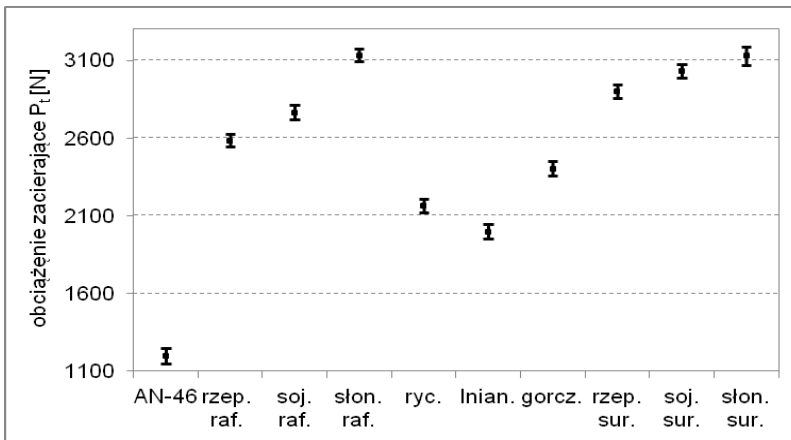
Fig. 2. Comparison of diameter at the highest last-seizure load after test of vegetable oils and mineral machine oil L-AN 46

Średnice skaz po badaniu olejów roślinnych i oleju mineralnego różniły się maks. o 20%. Najniższą wartość parametru wyznaczono po badaniu oleju maszynowego L-AN 46 i oleju rycynowego, najwyższą – rafinowanych olejów roślinnych: rzepakowego, sojowego i słonecznikowego oraz oleju gorczycowego. Rafinacja miała niekorzystny wpływ na zużycie testowego wężła tarcia. Średnice skaz wyznaczone po badaniu surowych olejów roślinnych były mniejsze niż po badaniu olejów rafinowanych o 7–10%.

Badania właściwości przeciwwzatarciowych przeprowadzone przy liniowo narastającym obciążeniu wężła tarcia przedstawiono na **Rys. 3** i **4**. Umożliwiły one zróżnicowanie pod tym względem olejów roślinnych. Podczas badań wyznaczono wartości obciążenia zacierającego P_t będącego miarą trwałości filmu smarnego tworzonego przez oleje oraz granicznego nacisku zatarcia p_{oz} charakteryzującego właściwości smarne olejów w warunkach zacierania.

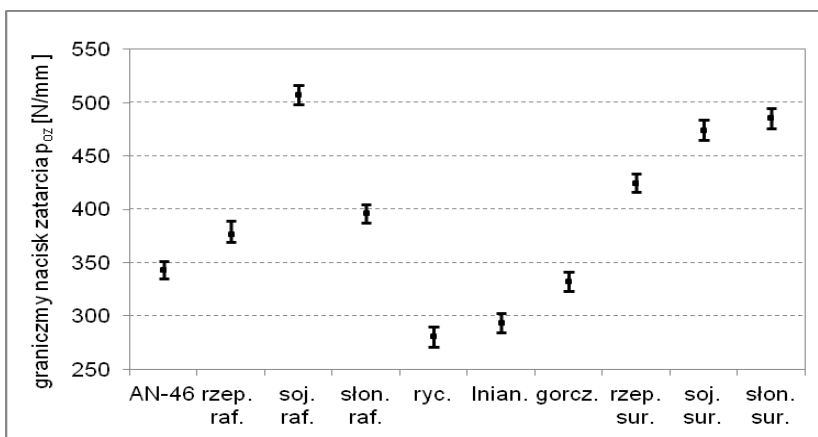
Wszystkie oleje roślinne charakteryzowały się dużo lepszymi właściwościami przeciwwzatarciowymi niż olej mineralny L-AN 46. Dla każdego z nich wyznaczono 2–2,5-krotnie większą wartość obciążenia zacierającego niż dla oleju mineralnego (**Rys. 3**). Wskazywało to na większą trwałość filmu smar-

wego tworzonego przez oleje roślinne. Najkorzystniejszymi właściwościami przeciwwzartarciovymi charakteryzowały się oleje surowe oraz rafinowany olej słonecznikowy. Niewiele gorszymi (o 8–12%) rafinowany olej sojowy i rzepakowy. W przypadku tych olejów rafinacja nieznacznie pogorszyła właściwości przeciwwzartarciove, czego nie stwierdzono dla oleju słonecznikowego. Spośród olejów roślinnych najniższą wartość obciążenia zacierającego wyznaczono po badaniu oleju lniankowego i rycynowego.



Rys. 3. Porównanie obciążenia zacierającego P_t olejów roślinnych i mineralnego oleju maszynowego L-AN 46

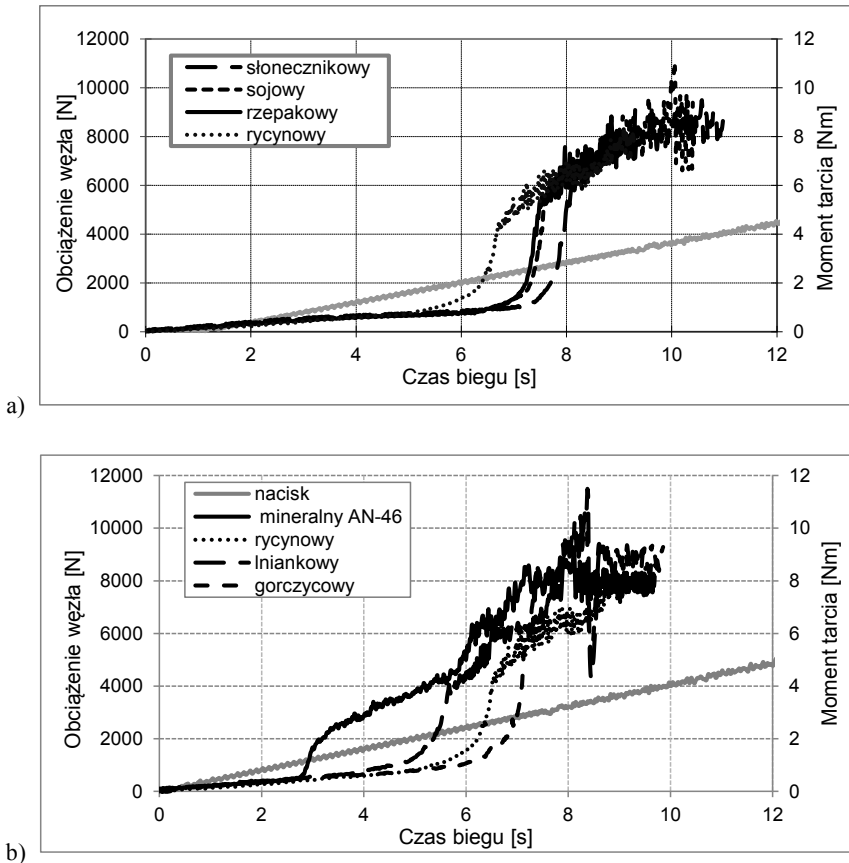
Fig. 3. Comparison of seizure load of vegetable oils and mineral machine oil L-AN 46



Rys. 4. Porównanie granicznego nacisku zatarcia p_{oz} olejów roślinnych i mineralnego oleju maszynowego L-AN 46

Fig. 4. Comparison of limiting pressure of seizure of vegetable oils and mineral machine oil L-AN 46

Wartości wskaźnika p_{oz} , tj. obciążenia jednostkowego, przy którym warstwa smarowa ulega definitywnemu zniszczeniu i następuje unieruchomienie węzła tarcia, wyznaczone dla olejów roślinnych i oleju mineralnego były bardzo zróżnicowane (**Rys. 4**). Oleje: rzepakowy, sojowy i słonecznikowy charakteryzowały się większą wartością granicznego nacisku zatarcia niż olej maszynowy L-AN 46, natomiast olej lniankowy i rycynowy mniejszą. Wartość wskaźnika wyznaczona dla oleju gorczycowego była na takim samym poziomie. Nie stwierdzono jednoznacznego wpływu rafinacji na wartość granicznego nacisku zatarcia. W przypadku oleju sojowego nastąpiło nieznaczne zwiększenie parametru, natomiast dla oleju rzepakowego i słonecznikowego zmniejszenie. W rezultacie – najkorzystniejszymi właściwościami przeciwzużyciowymi w warunkach zacierań charakteryzował się olej sojowy i surowy słonecznikowy.

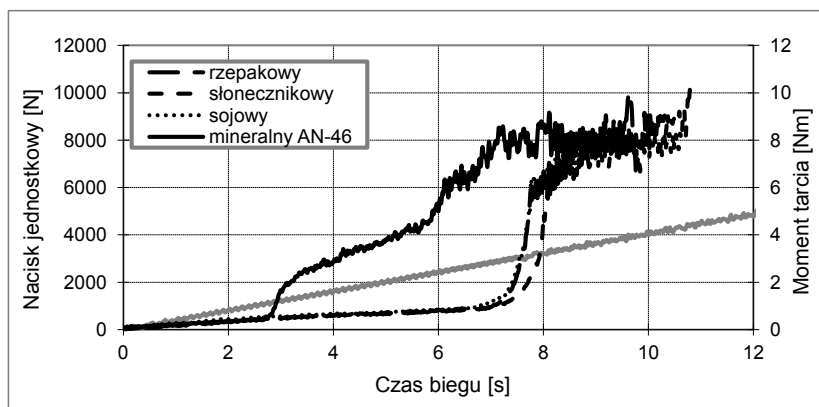


Rys. 5. Przebieg krzywych momentu tarcia rafinowanych olejów roślinnych i oleju maszynowego L-AN 46

Fig. 5. The curves of friction torque obtained for refined vegetable oils and mineral machine oil L-AN 46

Wyższe właściwości przeciwzatarciowe olejów roślinnych od mineralnego oleju maszynowego L-AN 46 potwierdzają przebiegi krzywych momentu tarcia wyznaczone przy liniowo narastającym obciążeniu wężła tarcia (**Rys. 5 i 6**).

Spośród olejów rafinowanych najkorzystniejszy przebieg krzywej momentu tarcia wyznaczono dla oleju słonecznikowego. Z przedstawionych danych wynika, że podczas smarowania wężła tarcia tym olejem najpóźniej nastąpił nagły wzrost momentu tarcia świadczący o przerwaniu smarowej warstwy granicznej i inicjacji zacierania. Najszybciej została przerwana warstwa smarowa tworzona przez olej lniany i, w dalszej kolejności, rycynowy. Zbliżony przebieg krzywych momentu tarcia wskazywał na porównywalne właściwości przeciwzatarciowe oleju sojowego i rzepakowego. Trwałość warstwy smarowej tworzonej przez olej maszynowy L-AN 46 była zdecydowanie mniejsza niż rafinowanych olejów roślinnych.


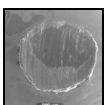
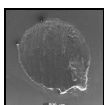
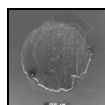
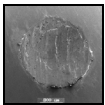
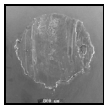
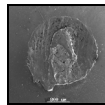
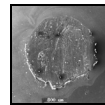
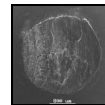
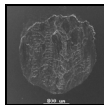


Rys. 6. Przebieg krzywych momentu tarcia surowych olejów roślinnych i oleju maszynowego L-AN 46

Fig 6. The curves of friction torque obtained for raw vegetable oils and mineral machine oil L-AN 46

Krzywe momentu tarcia wyznaczone dla surowych olejów roślinnych miały bardzo zbliżony charakter, co wskazywało na porównywalne właściwości przeciwzatarciowe w całym zakresie obciążenia testowego wężła tarcia. Nagły wzrost momentu tarcia oleju rzepakowego i sojowego nastąpił przy takim samym obciążeniu, natomiast oleju słonecznikowego przy obciążeniu nieznacznie większym. W przypadku oleju maszynowego AN-46 przebieg krzywej momentu tarcia zasadniczo odbiegał od przebiegu krzywych wyznaczonych dla olejów roślinnych. Nagły wzrost krzywej nastąpił przy zdecydowanie mniejszym obciążeniu, znacznie szybciej nastąpiło przerwanie warstwy smarowej i zatarcie wężła tarcia.

Powierzchnie śladów zużycia na kulkach testowych po badaniu olejów roślinnych i oleju maszynowego L-AN 46 przeprowadzonych przy liniowo narastającym obciążeniu wężła tarcia przedstawiono na **Rys. 7**.

	L AN 46	rzepakowy	słonecznikowy	sojowy	rycynowy	gorczykowy	lniankowy
Mi- ne- ralny							
Su- rowe							
Rafi- no- wane							

Rys. 7. Obrazy skaningowe śladów tarcia powstałych na kulkach testowych po badaniu olejów roślinnych i mineralnego oleju maszynowego L-AN 46

Fig 7. SEM images of the friction scars after tribological examinations of vegetable oils and mineral machine oil L-AN 46

Ślad tarcia powstały na kulkach po badaniu mineralnego oleju maszynowego odbiegał wyglądem od śladów powstałych po badaniu olejów roślinnych. Był wyraźnie większy, miał nierówną, zdeformowaną plastycznie powierzchnię z licznymi narostami. Brzeg śladu był nierównomierny. Struktura śladów tarcia po badaniu olejów roślinnych wskazywała na łagodniejsze zmiany warstwy wierzchniej. Kształt śladów był bardziej wyrównany, widoczne były smugi układające się wzdłuż linii tarcia. Powierzchnia śladów tarcia, oprócz powstałych po badaniu surowego oleju rzepakowego i sojowego, była bardzo nierówna, a w samych śladach widoczne były bruzdy i narosty wskazujące na ścierny i adhezyjny charakter niszczenia warstwy wierzchniej. Łagodniejszy przebieg zacierania podczas smarowania wężła tarcia olejami roślinnymi był efektem obecności w ich strukturze chemicznej długołańcuchowych kwasów tłuszczowych o charakterze polarnym umożliwiającym zaadsorbowanie i zwiększającą trwałość warstwy smarowej.

PODSUMOWANIE

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że każdy z badanych olejów roślinnych charakteryzował się wysokimi właściwościami smarnymi, lepszymi niż mineralny olej maszynowy rodzaju L-AN 46. Po testach normatywnych przeprowadzonych dla olejów roślinnych za pomocą aparatu czterokulowego wyznaczono korzystniejsze niż dla oleju mineralnego wskaźniki opisujące właściwości precyzużyciowe: średnice skazy po testach godzinnych przy stałym obciążeniu wężła tarcia oraz po testach przeciwzatarciowych przy najwyższym obciążeniu niepowodującym zatarcia. Natomiast właściwości przeciwzatarciowe olejów roślinnych i produktu mineralnego były zbliżone. Pozwoliły je różnicować badania przeprowadzone za pomocą testera T-02 przy liniowo narastającym obciążeniu wężła tarcia. W ich wyniku stwierdzono, że wszystkie badane oleje roślinne tworzyły film smarowy wielokrotnie trwalszy od filmu tworzonego przez olej mineralny, na co wskazywały wysokie wartości obciążenia zacierającego. Zdolność ochrony wężła tarcia przed zatarciem wszystkich badanych olejów roślinnych była dużo większa niż oleju mineralnego. Zapewniały one dłuższy okres pracy wężła przed inicjacją zacierania. Natomiast nie wszystkie oleje roślinne zapewniały wyższą od oleju mineralnego ochronę przeciwzużyciową w warunkach wysokich obciążeń jednostkowych. Produkt mineralny przewyższały pod tym względem oleje: rzepakowy, sojowy i słonecznikowy. Olej gorczycowy wykazywał zbliżoną, a oleje: rycynowy i lniankowy mniejszą zdolność do ochrony przeciwzużyciowej testowego wężła tarcia w warunkach zacierania.

Reasumując – oleje roślinne mogą i powinny być wykorzystywane jako bazy dla biodegradowalnych środków smarowych. Korzystne charakterystyki tribologiczne zapewniają wysoką odporność na zacieranie i zużycie skojarzeń trących smarowanych tymi olejami. Konieczna jest jednak modyfikacja innych właściwości olejów roślinnych, szczególnie odporności na działanie tlenu i temperatury, która ze względu na obecności wiązań nienasyconych w strukturze oleju jest wielokrotnie niższa niż olejów mineralnych. Dlatego też przy komponowaniu olejów na bazie roślinnej należy uwzględnić czas eksploatacji: krótszy od produktów mineralnych. Najbardziej efektywne jest stosowanie olejów biodegradowalnych w przelotowych układach smarowania lub w maszynach pracujących okresowo, np. rolniczych, budowlanych czy leśnych.

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

LITERATURA

1. Ustawa z 27 kwietnia 2001 r. prawo ochrony środowiska. Dz.U. 2001 nr 62, poz. 672.
2. Ustawa z 14 grudnia 2012 r. o odpadach. DZ.U. 2013, poz. 21.
3. Dyrektywa Rady 96/61/WE z 24 września 1996 r.
4. Rozporządzenie Min. Środowiska z dnia 9 grudnia 2014 r. w sprawie katalogu odpadów. Dz.U. 2014, poz. 1923.
5. Dyrektywa Rady 91/689/EWG z dnia 12 grudnia 1991 r. w sprawie odpadów niebezpiecznych.
6. Bartz W.J.: Ecotribology: environmentally acceptable tribological practices. *Tribology International*. 2006, 39, s. 728÷733.
7. Haus F., Boissel O., Junter G-A.: Primary and ultimate biodegradabilities of mineral base oils and their relationships with oil viscosity. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 2004, 54, s. 189÷192.
8. Podniadło A.: Paliwa, oleje i smary w ekologicznej eksploatacji. WNT, Warszawa 2002.
9. Pettersson A.: High-performance base fluids for environmentally adapted lubricants. *Tribology International*, 2007, 40, s. 638÷645.
10. Willing A.: Lubricants based on renewable resources – an environmentally compatible alternative to mineral oil products. *Chemosphere* 43, 2001, s. 89÷98.
11. Fox N.J., Stachowiak G.W.: Vegetable oil-based lubricants- A review of oxidation. *Tribology International*, 2004, 40, s. 1035÷1046.
12. Naraniecki B., Lukosek M., Rogoś E., Kosno J.: Lubricating properties of glycerol fraction esters from a biodiesel plant. (Właściwości smarne oksyetylatów frakcji glicerynowej z instalacji biodisla). *Przemysł Chemiczny*, Vol. 92, Issue 10, p. 1291–1296, Published October 2010.
13. Rogoś E.: Biodegradowalne oleje smarowe do przelotowych układów smarowania. *Tribologia*, 2015, nr 1, s. 109–120.
14. Tuszyński W., Michalczewski R., Piekoszewski W., Szczerek M.: Effect of ageing automotive gear oils on scuffing and pitting. *Tribology International*. 2008, t. 41, s. 875–888.

Summary

The paper presents the test results of the antiwear and extreme-pressure properties of vegetable oils. They were compared to mineral machine oil L-AN 46 without additives. Wear scars were analysed during tribological examinations. It was shown that vegetable oils protect friction joints against wear and seizure better than mineral oil. They can be used as the bases for lubricants.