

Elżbieta ROGOS^{*}, Andrzej URBAŃSKI^{*}, Joanna KARAS^{*}

WŁAŚCIWOŚCI TRIBOLOGICZNE SIARKOWANYCH OLEJÓW ROŚLINNYCH

TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF SULFURIZED VEGETABLE OILS

Słowa kluczowe

oleje roślinne, siarkowanie, właściwości przeciwzużyciowe, właściwości przeciwzatarciowe

Key-words

vegetable oils, sulfurization, antiwear properties, antiseizure properties

Streszczenie

W artykule omówiono właściwości tribologiczne olejów roślinnych poddanych procesowi siarkowania. Badano działanie przeciwzatarciowe i przeciwzużyciowe oleju rzepakowego i słonecznikowego, również w warunkach ekstremalnych wymuszeń. Badania realizowano za pomocą aparatu czterokulowego oraz testera T-02.

W wyniku przeprowadzonych badań wykazano, że wprowadzenie siarki ma zróżnicowany wpływ na właściwości przeciwzużyciowe roślinnej

^{*} Instytut Technologii Eksploatacji (ITeE), Zakład Tribologii, ul. Pułaskiego 6/10, 26-600 Radom, tel. (0-48) 36-442-41.

bazy olejowej, natomiast zdecydowanie poprawia jej właściwości przeciwzatarciowe. Wielkość zmian ocenianych właściwości uzależniona jest od rodzaju oleju, oraz od ilości i warunków wprowadzania do nich siarki. Ocena właściwości smarnych olejów w warunkach zacierania wykazała szczególnie korzystne oddziaływanie siarki na właściwości oleju rzepakowego. Wprowadzenie siarki do tego oleju znacznie zwiększa odporność na zacieranie węzła tarcia smarowanego siarkowanym olejem w porównaniu do węzła smarowanego olejem bazowym.

WPROWADZENIE

Konwencjonalne środki smarowe z ropy naftowej stanowią zagrożenie ekologiczne dla człowieka i jego otoczenia [L. 1]. Szkodliwe są składniki bazy naftowej, dodatków uszlachetniających oraz powstające podczas eksploatacji produkty przemian termooksydacyjnych [L. 2]. Obniżenie negatywnych oddziaływań gospodarki naftowymi środkami smarnymi na ekosystem spowodowało wzrost zainteresowania produktami o mniejszej szkodliwości ekologicznej np. opartymi na bazach pochodzenia roślinnego i zwierzęcego. Zaletami olejów roślinnych są także dobre właściwości przeciwzużyciowe, lepkościowo-temperaturowe, przeciwkorozyjne i przeciwpienne [L. 3, 4]. Jednak zastosowanie olejów roślinnych do wytwarzania środków smarowych wymaga zmiany ich struktury chemicznej lub wprowadzenia dodatków uszlachetniających w takim zakresie, aby uzyskać kompozycję o właściwościach zbliżonych do produktów pochodzenia naftowego. Jedną z dróg modyfikacji olejów roślinnych w kierunku uzyskania środków smarowych pracujących w warunkach wysokich obciążeń jest ich siarkowanie.

METODA BADAŃ

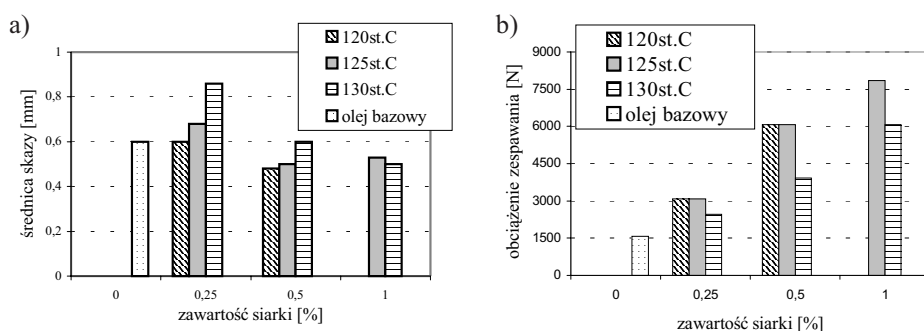
Przedmiotem badań były różniące się składem chemicznym rafinowane oleje: rzepakowy i słonecznikowy poddawane procesowi siarkowania w różnych warunkach. Zmiennymi parametrami procesu była temperatura, obecność katalizatora oraz ilość wprowadzanej siarki. Wariantowaną ilość siarki w zakresie 0,25÷1% i 7÷10% wprowadzano odpowiednio do oleju rzepakowego i słonecznikowego, a następnie prowadzono proces w temperaturze 120, 125 i 130°C z udziałem lub bez katalizatora.

Efektywność działania siarki wprowadzonej do oleju rzepakowego i słonecznikowego oceniano na podstawie zmian właściwości smarnych

olejów następujących w wyniku siarkowania. Badania prowadzono zgodnie z normą PN-76/C-04147 za pomocą aparatu czterokulowego oraz z metodami opracowanymi w Instytucie Technologii Eksploatacji przy zastosowaniu testerów T-02 [5] i T-18 [6]. Elementami testowymi były kulki wykonane ze stali łożyskowej ŁH 15 oraz tuleja ze stali 45 i gwintownik M10. Badania właściwości przeciwwzrostowych za pomocą aparatu czterokulowego prowadzono przy stałym obciążeniu 392,1 N i prędkości 1450 obr./min. w czasie 1 h. Ocenę właściwości smarnych przeprowadzono za pomocą urządzenia T-02 prowadzono przy liniowo narastającym obciążeniu węzła tarcia przy prędkości obrotowej wrzeciona 500 obr./min., prędkości narastania obciążenia 409 N/s oraz maksymalnym obciążeniu węzła 7200 N. Wyznaczano wartość obciążenia zacierającego P_z , będącego miarą trwałości filmu smarnego tworzono przez olej oraz granicznego nacisku zatarcia p_{oz} , charakteryzującego właściwości smarne oleju w warunkach zacierania. Za pomocą testera T-18 oceniano moment oporów ruchu przy gwintowaniu z prędkością 240 obr./min. w obecności badanego oleju.

WYNIKI BADAŃ

Badania właściwości smarnych przeprowadzone za pomocą aparatu czterokulowego wykazały, że zarówno właściwości przeciwwzrostowe, jak i przeciwzatarciowe siarkowanych olejów roślinnych zależą od warunków procesu siarkowania: ilości związanej siarki, temperatury procesu i obecności katalizatora. Wpływ warunków siarkowania jest bardzo zróżnicowany (Rys.1 i 2).



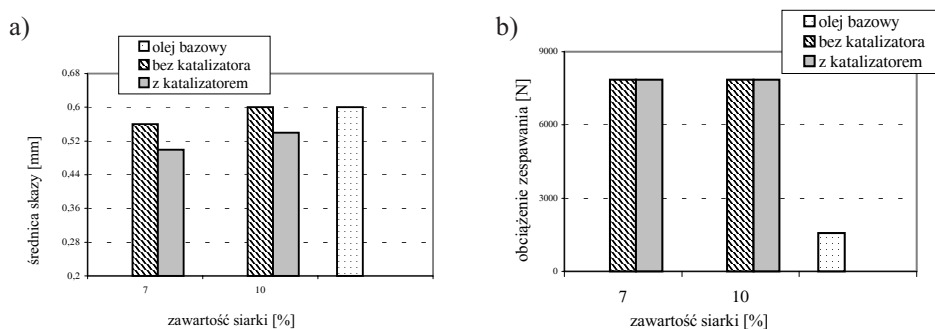
Rys. 1. Wpływ warunków siarkowania na właściwości a) przeciwwzrostowe i b) przeciwzatarciowe oleju rzepakowego

Fig. 1. The influence of sulfurization conditions on tribological properties of the rapeseed oil: a) antiwear properties, b) antiseizure properties

Analiza danych zestawionych na **Rys. 1a** wskazuje, że wprowadzenie 0,25% siarki do oleju rzepakowego pogarsza jego właściwości przeciwzużyciowe. Zwiększenie udziału siarki do 0,5 i 1% powoduje ich poprawę. Właściwości przeciwzużyciowe oleju zawierającego 0,25 i 0,5% siarki pogarszają się wraz ze wzrostem temperatury siarkowania i poprawiają w miarę zwiększania udziału siarki. Wprowadzenie 1% siarki poprawia oceniane właściwości oleju rzepakowego siarkowanego w temperaturze 130°C, nieznacznie pogarsza po procesie przeprowadzonym w temperaturze 125°C. W temperaturze 120°C siarka nie została całkowicie związana – oleju nie badano. Najmniejszą średnicą skazy charakteryzuje się olej rzepakowy siarkowany w temperaturze 125°C zawierający 0,5% siarki oraz w temperaturze 130°C z 1% udziałem siarki. Najskuteczniej chroni on węzeł tarcia przed zużyciem.

Analiza właściwości przeciwzatarciowych wykazała systematyczny wzrost wartości obciążenia zespawania wraz ze wzrostem zawartości siarki w oleju rzepakowym (**Rys. 1b**). Jednocześnie stwierdzono niekorzystny wpływ podwyższenia temperatury siarkowania ze 120 i 125 do 130°C na wartość ocenianego parametru. We wszystkich badanych przypadkach właściwości przeciwzatarciowe oleju pogorszyły się. Największą zdolność przeciwdziałaniu zatarciu wykazuje olej zawierający 1% siarki (temperatura procesu – 125°C).

Wyniki badań uzyskane po testach przeprowadzonych dla oleju słonecznikowego wskazują, że wprowadzenie siarki do tego oleju nieznacznie poprawia jego właściwości przeciwzużyciowe i bardzo znacząco prze-



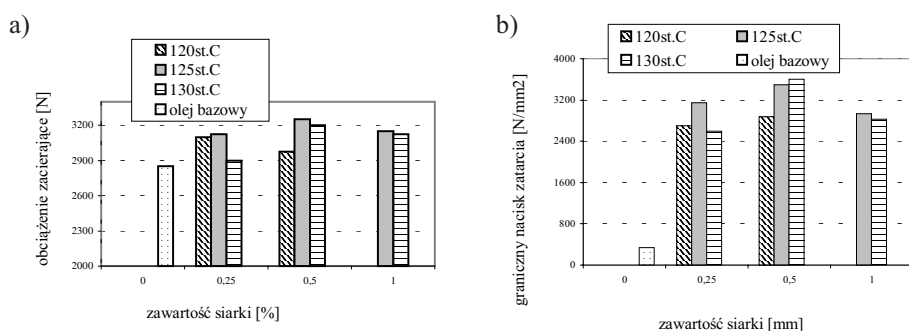
Rys. 2. Wpływ warunków siarkowania na właściwości a) przeciwzużyciowe i b) przeciwzatarciowe oleju słonecznikowego

Fig. 2. The influence of sulfurization conditions on tribological properties of the sunflower oil: a) antiwear properties, b) antiseizure properties

ciwzatarciowe (**Rys. 2**). Obecność siarki w niewielkim stopniu obniża średnicę skazy na kulkach testowych (**Rys. 2a**), przy czym olej zawierający 7% pierwiastka wykazuje skuteczniejszą ochronę węzła tarcia przed zużyciem niż olej zawierający go 10%. Prowadzenie procesu siarkowania z udziałem katalizatora w niewielkim stopniu wpływa na właściwości przeciwzużyciowe oleju słonecznikowego – przyczynia się do zmniejszenia średnicy skazy na kulkach testowych o ok. 0,1%.

Przeprowadzone badania wykazały bardzo dobre właściwości przeciwzatarciowe siarkowanego oleju słonecznikowego (**Rys. 2b**). We wszystkich badanych przypadkach stwierdzono ponad 8-krotny wzrost wartości obciążenia zespawania siarkowanego oleju w odniesieniu do oleju bazowego. Obecność katalizatora w procesie siarkowania nie zmienia ocenianych właściwości oleju słonecznikowego.

Ocena właściwości smarnych siarkowanego oleju rzepakowego po testach przeprowadzonych za pomocą testera T-02 wskazuje, że zarówno wartości obciążenia zacierającego P_z , jak i granicznego nacisku zatarcia p_{oz} przewyższają wartości uzyskane dla oleju bazowego (**Rys. 3**). Proces siarkowania korzystnie wpływa na trwałość warstwy smarowej i właściwości przeciwzużyciowe w warunkach zacierania oleju rzepakowego.



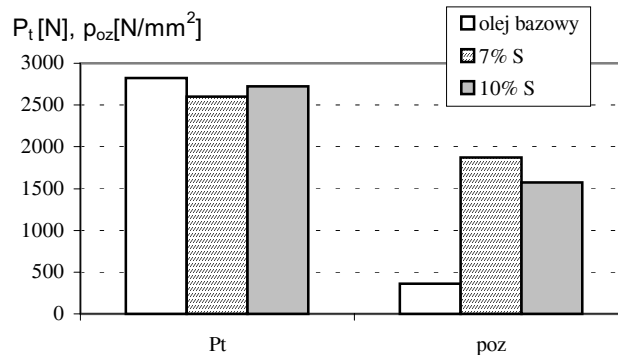
Rys. 3. Wpływ warunków siarkowania oleju rzepakowego na wartość a) obciążenia zacierającego i b) granicznego nacisku zatarcia wyznaczone za pomocą testera T-02

Fig. 3. The influence of sulfurization conditions on tribological properties of the rapeseed oil on: a) scuffing load, b) limiting pressure of seizure

Najkorzystniejszymi właściwościami smarnymi ocenianymi za pomocą testera T-02 charakteryzują się oleje siarkowane w temperaturze 125°C (**Rys. 3**). Wykazują one najwyższe wartości obydwu wyznaczanych para-

metrów. Spośród nich najwyższą trwałość tworzonego filmu smarnego charakteryzowanego za pomocą wartości obciążenia zacierającego wykazuje olej zawierający 0,5% siarki (**Rys. 3a**). Zwiększenie lub zmniejszenie udziału siarki oraz obniżenie lub podwyższenie temperatury siarkowania obniża wartość obciążenia zacierającego. Wartość parametru wyznaczona dla oleju siarkowanego w temperaturze 125°C zawierającego 0,5% pierwiastka jest o ok. 30% wyższa niż dla oleju bazowego. Wyznaczone dla siarkowanego oleju rzepakowego wartości granicznego nacisku zatarcia (**Rys. 3b**) wskazują bardzo korzystny wpływ siarkowania na jego właściwości przeciwzużyciowe w warunkach zacierania. We wszystkich badanych przypadkach stwierdzono 9÷10-krotny wzrost tego parametru w odniesieniu do oleju bazowego. Najwyższą wartość wyznaczanego wskaźnika stwierdzono po badaniu oleju zawierającego 0,5% siarki po procesach przeprowadzonych w temperaturze 125 i 130°C.

Wyniki uzyskane po badaniach oleju słonecznikowego za pomocą testera T-02 wskazują, że siarkowanie nieznacznie obniża trwałość filmu smarnego tworzonego przez ten olej i znacznie podwyższa jego właściwości przeciwzużyciowe w warunkach zacierania (**Rys. 4**).



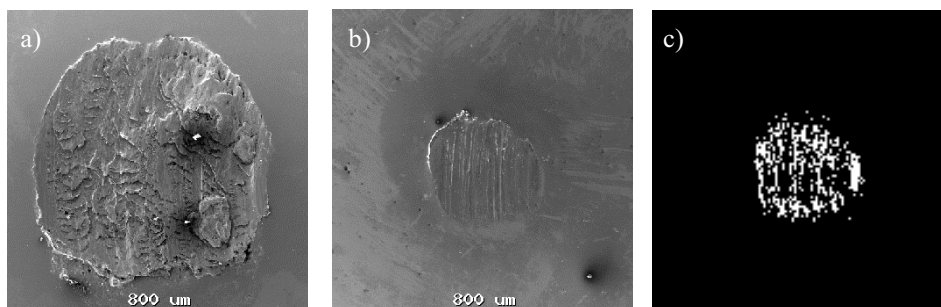
Rys. 4. Wpływ warunków siarkowania oleju słonecznikowego na wartość obciążenia zacierającego P_t i granicznego nacisku zatarcia p_{oz} wyznaczone za pomocą testera T-02

Fig. 3. The influence of sulfurization conditions on tribological properties of the sunflower oil on: a) scuffing load, b) limiting pressure of seizure

Wartość obciążenia zacierającego P_t po procesie siarkowania obniża się o ok. 6 lub 3% odpowiednio po wprowadzeniu 7 i 10% siarki do bazowego oleju słonecznikowego. Natomiast wartość granicznego nacisku zatarcia p_{oz} wzrasta odpowiednio ok. 5- i 4-krotnie. Dane **Rys. 4** wskazują, że

olej słonecznikowy zawierający 7% siarki charakteryzuje się korzystniejszymi właściwościami smarnymi niż olej z 10%-ym udziałem tego pierwiastka. Tworzy on nieco mniej trwały film smarny, ale bardziej chroni węzeł tarcia przed zatarciem w warunkach ekstremalnych wymuszeń.

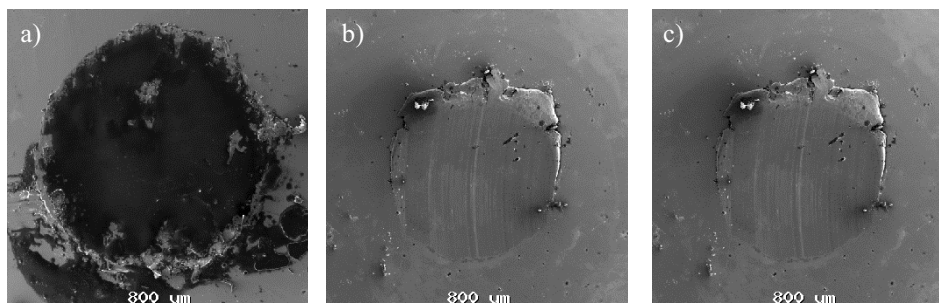
Analiza powierzchni śladu na kulkach testowych przeprowadzona za pomocą mikroanalizy rentgenowskiej SEM-EDS potwierdziła różny wpływ siarkowania na właściwości smarne olejów roślinnych. Obrazy skaningowe śladów zużycia na kulkach po testach przeprowadzonych za pomocą testera T-02 potwierdzają korzystny wpływ siarkowania na właściwości przeciwwzużyciowe w warunkach zacierania oleju rzepakowego (**Rys. 5a i 5b**) oraz słonecznikowego (**Rys. 6a i 6b**). Wprowadzenie siarki zmniejsza tendencję do szczepień adhezyjnych oraz wielkość śladu zużycia na kulce testowej. Korzystniejszy wpływ siarkowania stwierdzono dla oleju rzepakowego. Po badaniach tego oleju stwierdzono wyraźne zmniejszenie wielkości śladu na kulce testowej oraz jego „wygładzenie”. Wskutek siarkowania oleju słonecznikowego wielkość śladu na kulce testowej zmniejszyła się w mniejszym stopniu, natomiast nastąpiła wyraźna poprawa struktury śladu.



Rys. 5. Obraz skaningowy śladu zużycia na kulce testowej po badaniach a) oleju rzepakowego i b) siarkowanego oleju rzepakowego oraz c) analiza rentgenowska rozkładu powierzchniowego siarki na kulce

Fig. 5. SEM image of the wear scar on the test ball after testing: a) rapeseed oil, b) sulfurized rapeseed oil, c) EDS map for surface distribution of sulfur in the wear scar

Mapy rozkładu powierzchniowego siarki na kulkach testowych po badaniach siarkowanego oleju rzepakowego (**Rys. 5c**) i słonecznikowego (**Rys. 6c**) wskazują na znaczny udział siarki w warstwie wierzchniej śladów zużycia, co wskazuje na tworzenie się – w warunkach wysokich wymuszeń – związków siarki z powierzchnią stali. Dzięki temu zwiększa się



Rys. 6. Obraz skaningowy śladu zużycia na kulce testowej po badaniach a) oleju słonecznikowego i b) siarkowanego oleju słonecznikowego oraz c) analiza rentgenowska rozkładu powierzchniowego siarki na kulce

Fig. 6. SEM image of the wear scar on the test ball after testing: a) sunflower oil, b) sulfurized sunflower oil, c) EDS map for surface distribution of sulfur in the wear scar

odporność węzła tarcia na zacieranie. Korzystniejsze właściwości siarkowanego oleju rzepakowego w odniesieniu do oleju rzepakowego wynikają z równomiernego rozkładu siarki w powierzchni śladu zużycia.

Badania przeprowadzone za pomocą testera T-18 wykazały, że wprowadzenie siarki nie zmienia wartości momentu oporów ruchu przy gwintowaniu w obecności oleju rzepakowego.

PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania wykazały, że wprowadzenie do oleju roślinnego siarki zmienia jego właściwości smarne zależnie od rodzaju oleju i parametrów procesu siarkowania. Przede wszystkim poprawia właściwości przeciwwzatarciowe oleju słonecznikowego oceniane za pomocą aparatu czterokulowego oraz zwiększa właściwości przeciwwzatarciowe i przeciwzużyciowe w warunkach ekstremalnych wymuszeń oleju rzepakowego oceniane za pomocą testera T-02. W przypadku oleju słonecznikowego skuteczność działania siarki przejawia się kilkukrotnym wzrostem wartości obciążenia zespawania. Po badaniach oleju rzepakowego stwierdzono mniejszy wzrost tego parametru oraz znaczny obciążenia zacierającego i granicznego nacisku zatarcia, parametrów odzwierciedlających trwałość filmu smarnego oraz odporność na zacieranie węzła tarcia.

Wyniki przeprowadzonych badań wykazały zróżnicowany wpływ parametrów procesu siarkowania na właściwości smarne olejów roślinnych. Najkorzystniejszymi właściwościami smarnymi charakteryzuje się olej rze-

pakowy siarkowany w temperaturze 125°C, do którego wprowadzono 0,5% siarki oraz olej słonecznikowy zawierający 7% pierwiastka.

Analiza uzyskanych wyników badań wskazuje, że podczas komponowania ekologicznych środków smarowych przeznaczonych do pracy w warunkach wysokich obciążeń korzystnie jest stosować siarkowany olej rzepakowy w charakterze oleju bazowego.

LITERATURA

1. Gawrońska H., Górski W.: *Biodegradowalność i ekotoksyczność wybranych rodzajów cieczy eksploatacyjnych*. Paliwa, oleje i smary w eksploatacji, 1999, 68, s. 5÷14.
2. Włostowska E.: *Oleje a środowisko*. Paliwa, Oleje i Smary w Eksploatacji, 1993, 7, s. 4÷6.
3. Rogoś E., Urbański A., Grądkowski M.: *Właściwości smarne wybranych olejów roślinnych*. Tribologia, 2001, nr 3.
4. Górski W., Ostaszewski W., Wiślicki B.: *Krajowe oleje roślinne-surowcem dla paliw silnikowych i olejów smarowych*. Paliwa, Oleje i Smary w Eksploatacji, 2001, 90, s. 5÷11.
5. Dimmig Th. I inni: *Additivkomponenten auf Basis nativer Ölen*. Tribologie und Schmierungstechnik, 1994, 6, s. 329÷336.
6. Szczerek M., Tuszyński W.: *Badania tribologiczne. Zacieranie*. ITeE, Radom, 2000.
7. Michalczewski R. I inni.: *Nowe urządzenia w systemie badań tribologicznych do testowania specjalnych węzłów tarcia*. Problemy Eksploatacji, 2002, 3, s. 215÷223.

Recenzent:
Janusz JANECKI

Summary

This paper presents tribological properties of vegetable oils that were sulfurized. The authors tested antiwear and antiseizure properties of rapeseed and sunflower oils, also in extreme-pressure conditions. The tests were realized using a four-ball tester. As a result of executed tests the authors show that sulfurization has a diversified influence on antiwear properties of oils with vegetable base and improves their antiseizure properties. The changes in the properties depend on the oil type and on

the quantity and the sulfurization conditions. The results show a very good influence of sulfurization on the properties of the rapeseed oil. Sulfurization of the rapeseed oil considerably increases antiseizure properties in comparison with base oils.