

## Primerjava triboloških lastnosti mineralnih in repičnih mazalnih olj - Rezultati fizikalno-kemijskih analiz (3. del)

### Tribological Properties of Rapeseed Oils Compared to Mineral Oils - Results of Physical and Chemical Analysis (part 3)

Aleš Arnšek - Alma Udovč - Jože Vižintin

*V prispevku smo predstavili fizikalno-kemijske lastnosti olj na osnovi oljne repice (oljne ogrščice) pred in med mehanskimi preskusi in po njih. Fizikalno-kemijske lastnosti smo spremljali z merjenjem viskoznosti, kislih ostankov oksidacije (nevtralizacijsko število) in snemanjem infra rdečih spektrov preskušanih olj.*

*Rezultati preskušanja triboloških lastnosti treh biološko razgradljivih repičnih hidravlično/reduktorskih olj so pokazali, da ima repično olje boljše ali vsaj enakovredne mehanske lastnosti vendar slabšo oksidacijsko stabilnost v primerjavi s kakovostno primerljivim mineralnim oljem. Repična hidravlično/reduktorska olja s svojimi naravnimi lastnostmi in z dodatki so po lastnostih podobna ustreznim mineralnim oljem, s tem da so biološko zelo razgradljiva in nestrupena.*

© 2001 Strojniški vestnik. Vse pravice pridržane.

**(Ključne besede: olja repična, viskoznost kinematična, število nevtralizacijsko (TAN), infrardeči (IR) spektri, lastnosti maziv)**

*In the present work, physical and chemical properties of rapeseed-based oils before and after mechanical tests are presented. Physical and chemical properties are determined with the measurement of viscosity, acids formed during oil oxidation (neutralization number) and infrared spectrum analysis of tested oils.*

*The results of testing the tribological characteristics of biodegradable rapeseed-based hydraulic/transmission oils showed, that they exhibit better or even similar mechanical properties, but worse oxidative stability compared with a corresponding mineral-based oil. The hydraulic/transmission rapeseed-based oils with their native properties and additives have similar lubrication properties as lubricants based on mineral oils, but they are in addition biodegradable and non-toxic.*

© 2001 Journal of Mechanical Engineering. All rights reserved.

**(Keywords: rapeseed oil, kinematics viscosity, acid number (TAN), infrared (IR) spectrum, lubricant properties)**

#### OUVOD

Prispevek obravnava spremembe viskoznosti, kislih produktov oksidacije-prostih kislin (nevtralizacijsko število) in nastanek vseh oksidacijskih produktov opaznih v infra rdečih (IR) spektrih preskusnih olj pred in med preskusi in po preskusih določanja mehanskih lastnosti, opisanih v prvem in drugem prispevku ([1] in [2]). Namen spremljanja fizikalno-kemijskih lastnosti preskusnih olj je bil določitev oksidacije olj na podlagi oljne repice v primerjavi z mineralnim oljem. Znano je namreč, da mazalna olja med uporabo neizogibno oksidirajo. Oksidirano olje je treba menjati, ker povzroča izgube. Povečanje viskoznosti

povzroča večje trenje, izgubo energije ter težave pri črpanju olja do mazalnih mest, povečana kislost pa povzroča korozijo. Oksidacijska stabilnost olja je zato pomembna pri določitvi dobe trajanja in s tem rokov menjave olja. Boljša ko je oksidacijska stabilnost olja, daljša so obdobja menjave olja.

Rastlinska olja so zaradi navzočnosti dvojnih vezi v molekulah oksidacijsko in polimerizacijsko nestabilna. Te dvojne vezi v rastlinskih oljih so zelo reaktivne in relativno lahko reagirajo z drugimi spojinami, npr. s kisikom. Oksidacija in samo-oksidacija povzročata razgradnjo olj in nastanek oksidacijskih ostankov, to so ketoni, aldehidi, organske kisline in alkoholi. Lahko pride tudi do polimerizacije. Esterska

skupina proti kemijskim vplivom ni najbolj stabilna in hidrolizira z vodo. Vsi ti ostanki oksidacije povzročajo, da olje postane bolj korozivno, poveča se mu viskoznost, trdni delci se usedejo na delovne površine, kar preprečuje nemoten pretok olja v delovnih enotah, s čimer se poslabšajo mazalne razmere [3]. Te procese smo skušali količinsko vrednotiti z meritvami kinematične viskoznosti in kislih ostankov oksidacije ter kakovostno iz posnetih IR spektrov. Zato smo ob vsaki ustavitvi in na koncu vsakega preskusa na preskuševališču FZG ([1] in [2]), za potrebe meritev, odvzeli približno 50 ml vzorca olja.

Olja bio 1, bio 2 in bio 3 smo po končanem preskusu odpornosti na jamičenje starali do 225 ur (pri temperaturi 90 °C), da bi spremljali spremembe viskoznosti, kislih ostankov oksidacije (nevtralizacijsko število) in nastanka oksidacijskih ostankov s snemanjem IR spektrov v odvisnosti od časa. Prav tako smo te spremembe spremljali pri preskusih drsne obrabe (pri temperaturah 80 °C in 120 °C), vendar samo do 50 delovnih ur.

## 1 ANALIZE SPREMEMB VISKOZNOSTI, PROSTIH KISLIN IN IR SPEKTROV

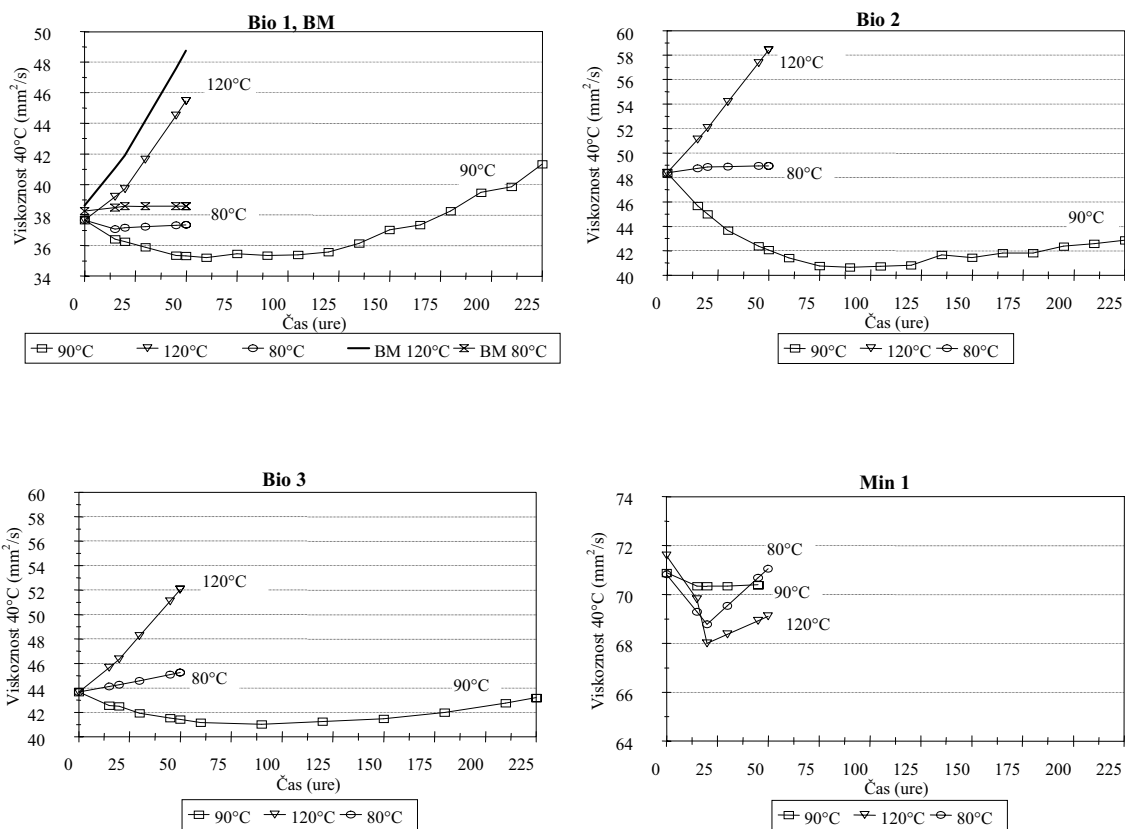
### 1.1 Spremljanje viskoznosti in prostih kislin

Rezultati meritev viskoznosti za posamezna olja v odvisnosti od časa in temperature (80 °C -

preskus normalne obrabe pri navzočnosti vode, 90 °C - preskus jamičenja, 120 °C - preskus obrabe) so razvidni na sliki 1. Na sliki 2 so prikazane spremembe vrednosti deleža kislih ostankov oksidacije prostih kislin v odvisnosti od časa in temperature preskušanja, ki jih podajamo z nevtralizacijskim številom.

S slike 1 vidimo, da so spremembe viskoznosti vseh preskusnih olj po 50 urah pri 80 °C malenkostne. Pri 90 °C je pri vseh treh bio oljih v začetku opazen padeč viskoznosti, ki nato počasi narašča, najpočasneje pri olju bio 2. Temperatura 120 °C že po 50 urah povzroči razmeroma velike spremembe viskoznosti vseh treh bio olj in mešanice BM. Pri mineralnem olju so spremembe viskoznosti pri vseh preskusnih temperaturah majhne. Pri olju min 1, pri vseh treh temperaturah pride najprej do zmanjšanja viskoznosti, nato se viskoznost zveča do začetne vrednosti.

S slike 2, na kateri smo spremljali spremembe vrednosti nevtralizacijskega števila v istih razmerah, zasledimo podoben potek pri vseh treh bio oljih in mešanici BM. Pri 80 °C skoraj ni sprememb, pri 90 °C se nevtralizacijsko število zmerno zveča, pri 120 °C že po 50 urah se nevtralizacijsko število močno zveča. Pri 90 °C se nevtralizacijsko število zveča, najhitreje pri olju bio 1, sledi olje bio 2, najmanjšo spremembo pa smo zaznali pri olju bio 3. Pri mineralnem olju ni opaznih sprememb vrednosti nevtralizacijskega števila.

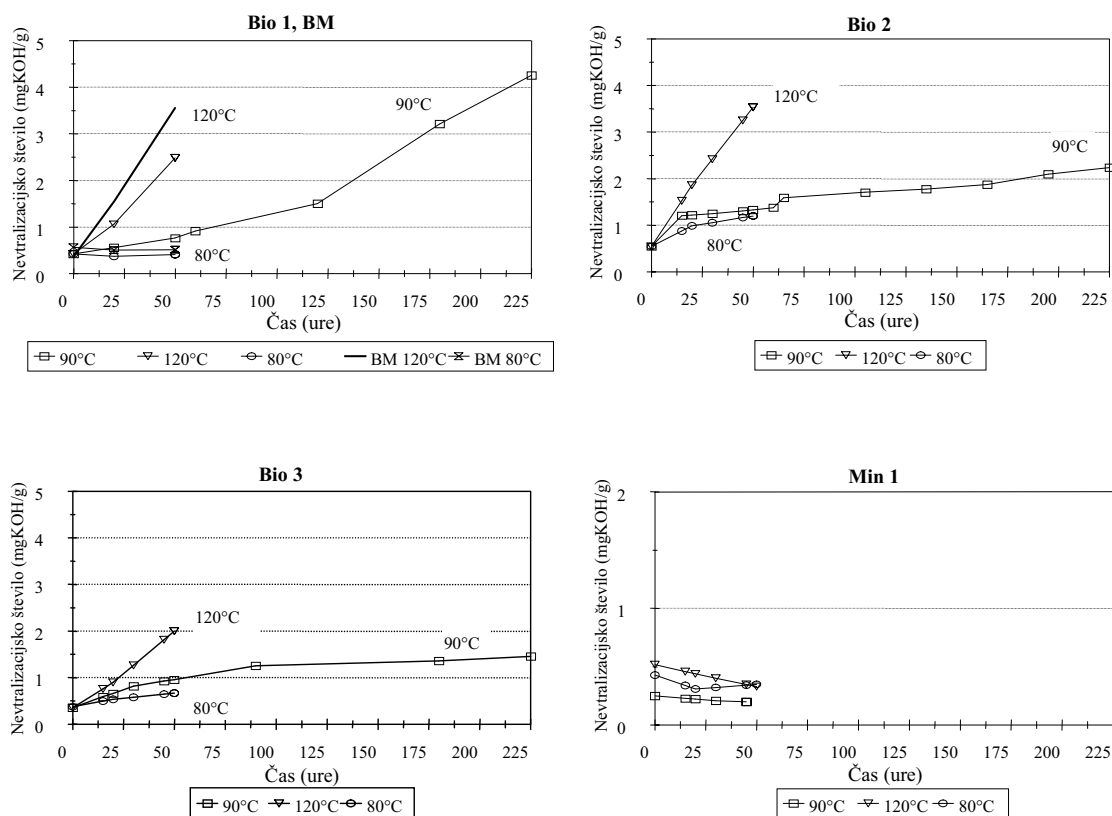


Sl. 1. Spreminjanje kinematične viskoznosti v odvisnosti od časa in temperature

Preglednica 1. Relativne spremembe kinematične viskoznosti in absolutno zvečanje nevtralizacijskega števila

| Vzorec olja | Temp. | Število ur | Relativna sprememba | Absolutna sprememba     |
|-------------|-------|------------|---------------------|-------------------------|
|             | °C    |            | ure                 | kinematične viskoznosti |
|             |       |            | %                   | mgKOH/g                 |
| bio 1       | 80*   | 50         | -0,8                | -0,01                   |
|             | 90    | 225        | 9,6                 | 3,78                    |
|             | 120   | 50         | 20,6                | 2,07                    |
| bio 2       | 80*   | 50         | 1,2                 | 0,65                    |
|             | 90    | 225        | -11,3               | 1,64                    |
|             | 120   | 50         | 20,7                | 2,98                    |
| bio 3       | 80*   | 50         | 3,6                 | 0,29                    |
|             | 90    | 225        | -2,6                | 1,10                    |
|             | 120   | 50         | 19,2                | 1,64                    |
| BM          | 80*   | 50         | 0,8                 | -0,05                   |
|             | 120   | 50         | 26,2                | 3,19                    |
| min 1       | 80*   | 50         | -0,7                | -0,08                   |
|             | 90    | 45         | -0,7                | -0,05                   |
|             | 120   | 50         | -3,5                | -0,19                   |

\*dodan 1 v/v % vode



Sl. 2. Spreminjanje deleža prostih kislin (nevtralizacijsko število) v odvisnosti od časa in temperature

V preglednici 1 so prikazane relativne spremembe viskoznosti ter absolutno zvečanje nevtralizacijskega števila glede na sveža olja.

Splošno sprejeta meja še dopustne relativne spremembe kinematične viskoznosti (merjene pri 40 °C) med obratovanjem je  $\pm 15\%$ , glede na sveže olje. To pomeni, da je temperatura 120 °C absolutno previsoka za vsa tri bio olja in mešanico. Relativni dvig viskoznosti zaradi polimerizacije, kot

posledice oksidacije olja, je pri tej temperaturi izredno velik (med 19,2 in 26,2 %) za časovno tako kratko obremenitev. Nasprotno so relativne spremembe viskoznosti pri 90 °C po 225 delovnih urah pri olju bio 1 (9,6 %), bio 2 (-11,3 %) in bio 3 (-2,6 %) sprejemljive, kar pomeni, da je 90 °C še relativno varna delovna temperatura. Pri 80 °C po 50 urah pri nobenem olju nismo opazili omembe vrednih sprememb.

Absolutno zvečanje vrednosti nevtralizacijskega števila zaradi procesov oksidacije za več ko 2 mgKOH/g je že kritično ([4] do [7]). V nasprotju od relativnega dviga kinematične viskoznosti, ki pri 90 °C za olje bio 1 po 225 urah še ni kritično, nevtralizacijsko število pri tem olju doseže kritično vrednost že po 150 do 160 urah (sl. 2, pregl. 1). Pri oljih bio 2 in bio 3 absolutna sprememba nevtralizacijskega števila pri 90 °C, ob koncu preskusa, ne preseže kritične vrednosti. Pri temperaturi 120 °C je bilo zvečanje nevtralizacijskega števila, razen pri olju bio 3, preveliko pri vseh preostalih bio oljih, vključno z mešanico. Zaradi prekratkega časa obremenitve pri 80 °C, kljub navzočnosti vode ni opaznih sprememb. Spremembe nevtralizacijskega števila pri olju min 1 so nepomembne.

## 1.2 Analiza IR spektrov

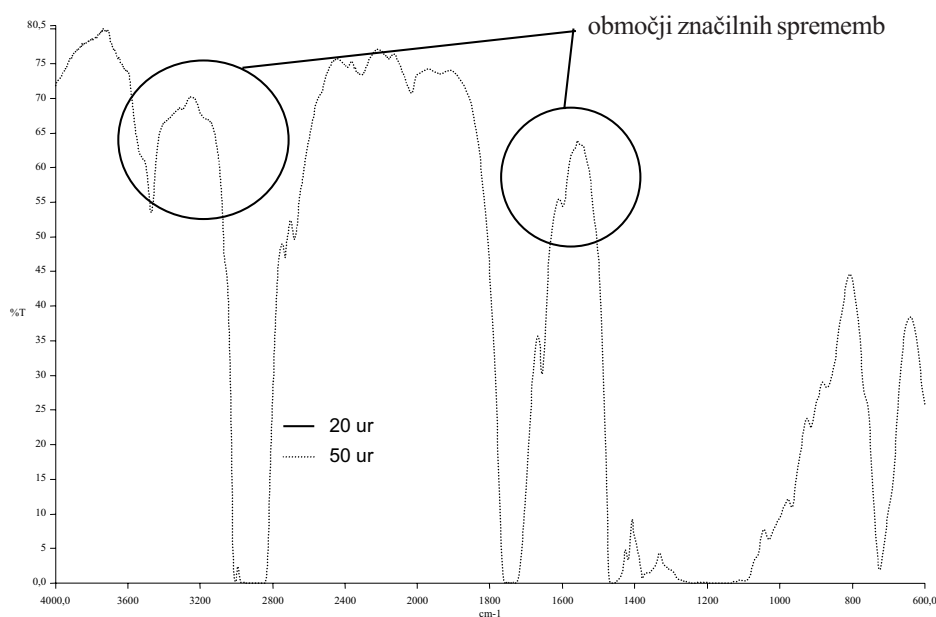
Oksidacijo, samo-oksidacijo in polimerizacijo smo vrednotili tudi iz posnetih IR spektrov tako, da smo primerjali IR spektre vzorcev olj po temperaturni in časovni obremenitvi z IR spektri svežih olj [8]. Z IR spektroskopijo smo spremljali samo olje bio 1 in mešanico olj BM.

Preglednica 2 prikazuje najbolj značilne absorpcijske trakove v IR spektrih rastlinskih olj.

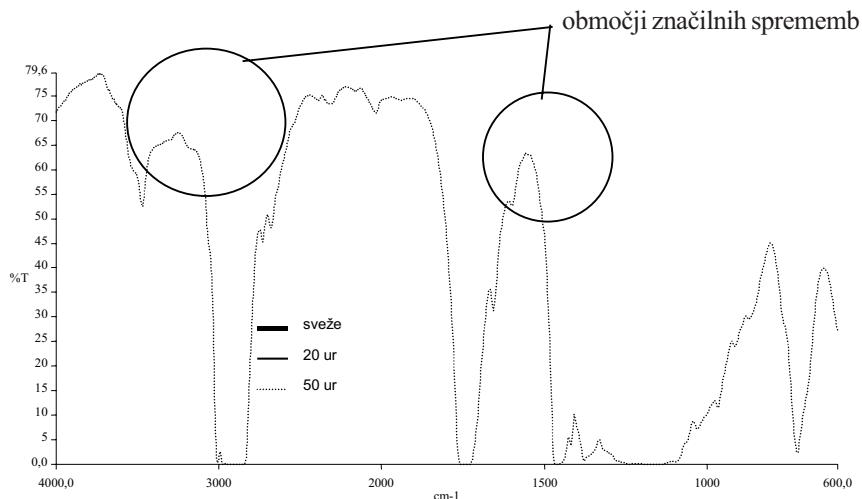
V IR spektrih vzorca olja bio 1 po preskusu obrabe (120 °C) so bile opazne razlike v območjih med 3700 in 3300  $\text{cm}^{-1}$  in med 1800 in 1550  $\text{cm}^{-1}$ , ki sta značilni za nastale oksidacijske ostanke, kot so kisline, ketoni, aldehidi in alkoholi (sl. 3). Prav tako lahko enake spremembe opazimo pri mešanici BM v enakih

Preglednica 2. Značilni absorpcijski trakovi v IR spektru rastlinskih olj

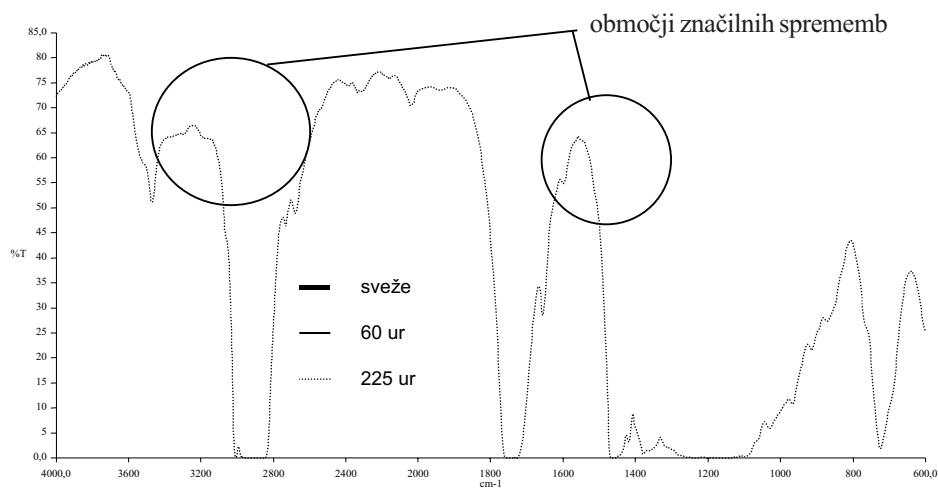
| Nihanje                             | Absorpcijski trak ( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|-------------------------------------|--|
| alkoholi                            | 3600 - 3500                            |
| kisline                             | 3600 - 2500                            |
| $2 \times \nu(\text{C}=\text{O})$   | 3472                                   |
| $\nu(\text{OH})$                    | 3450                                   |
| $\nu(\text{=C-H})$                  | 3021                                   |
| $\nu(\text{C}=\text{O})$ ester      | 1745                                   |
| $\nu(\text{C}=\text{O})$ keton      | 1718                                   |
| $\nu(\text{C}=\text{C})$ 2x konjug. | 1639                                   |
| $\nu(\text{C}=\text{C})$ 3x konjug. | 1626                                   |
| $\nu(\text{C-O})$ ester             | 1163                                   |
| $\gamma(\text{=CH})$                | 1000 - 965                             |



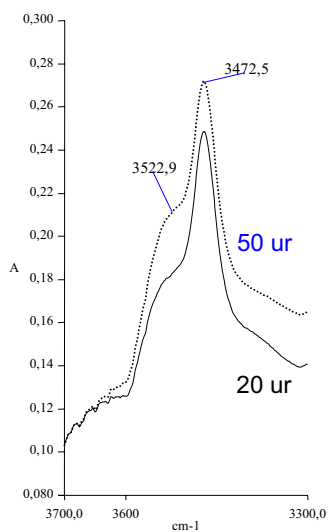
Sl. 3. IR spektra olja bio 1 po preskusu obrabe (120 °C)



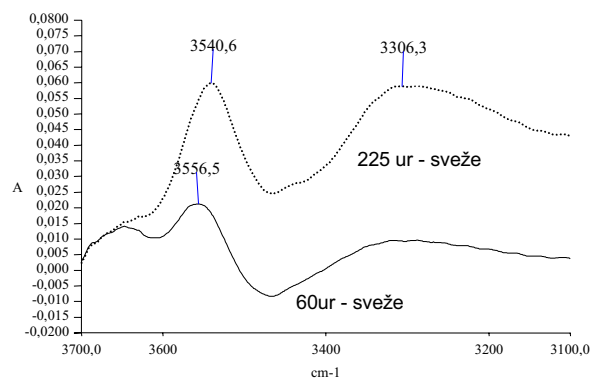
Sl. 4. IR spektri mešanice BM po preskusu obrabe (120 °C)



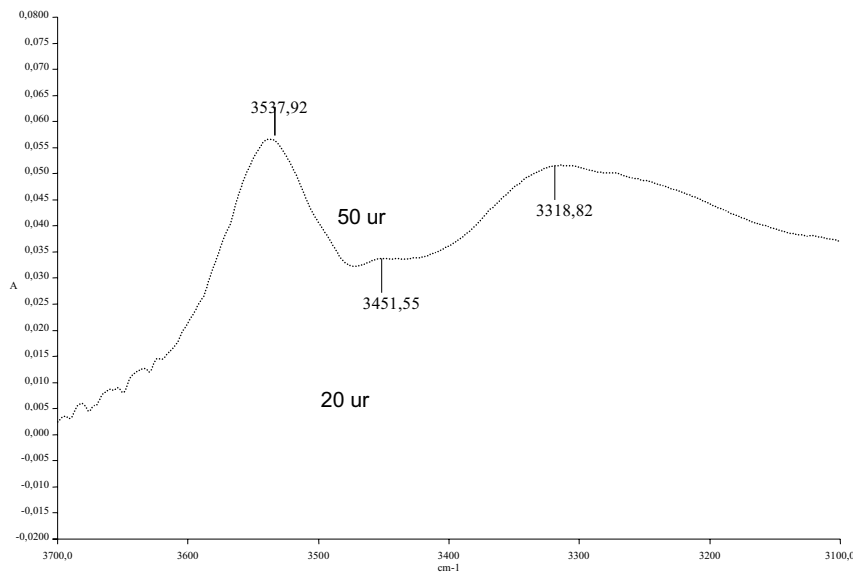
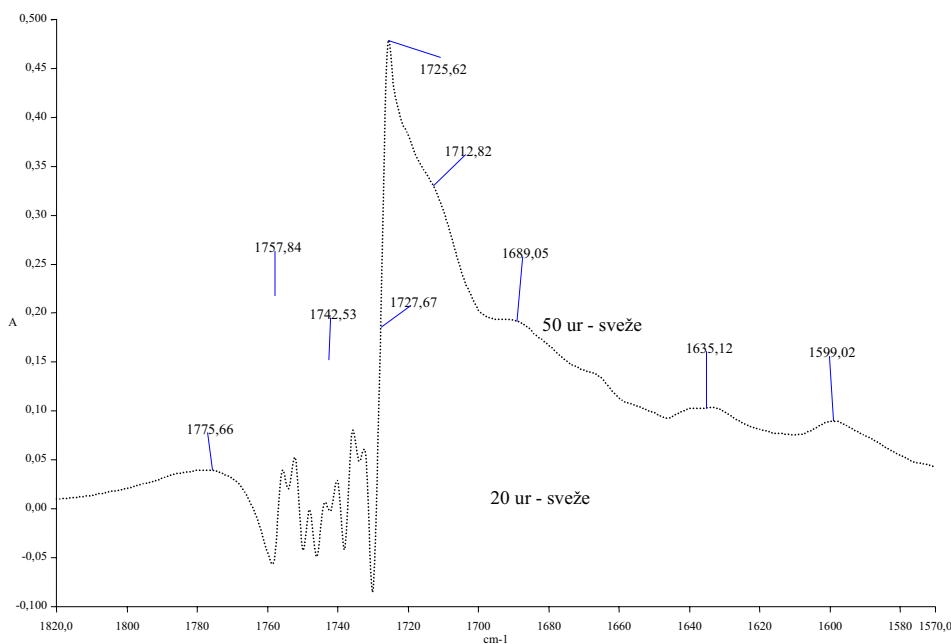
Sl. 5. IR spektri olja bio 1 po preskusu jamičenja (90 °C)



Sl. 6. Zvečevanje intenzivnosti absorpcijskega traku okoli 3530  $\text{cm}^{-1}$  za olje bio 1 (120 °C)



Sl. 8. Naraščanje intenzivnosti absorpcijskega traku okoli 3530  $\text{cm}^{-1}$  za olje bio 1 (90 °C)

Sl. 7. Naraščanje intenzivnosti absorpcijskega traku okoli  $3530\text{ cm}^{-1}$  za mešanico BM ( $120\text{ °C}$ )Sl. 9. Diferencialni spekter mešanice BM ( $120\text{ °C}$ )

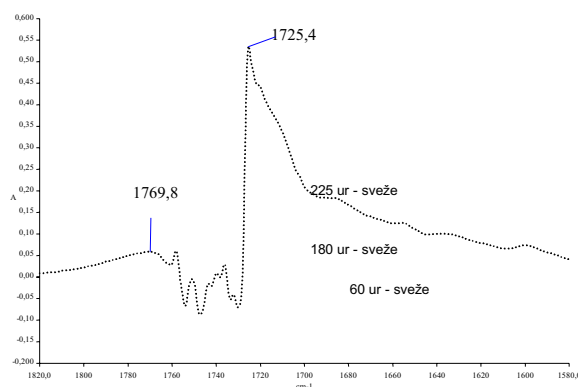
razmerah preskušanja (sl. 4) in pri olju bio 1 po preskusu jamičenja (sl. 5).

V diferencialnih spektrih so spremembe v posameznih področjih, ki so značilna za nastanek oksidacijskih ostankov in dvojnih vezi, še bolj izrazite. Diferencialne spektre smo dobili tako, da smo od IR spektra olja po obremenitvi odšteli IR spekter svežega olja.

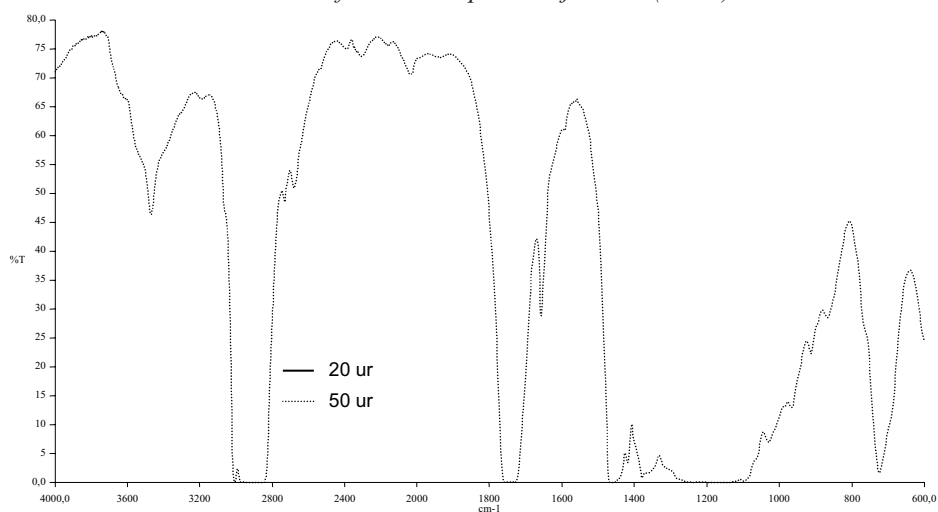
Intenzivnost teta absorpcijskega traku okoli  $3530\text{ cm}^{-1}$  (nihanje OH skupine) se s temperaturno in časovno obremenitvijo povečuje, kar kaže na zvečanje deleža alkoholov oz. kislin (sl. 6, 7 in 8).

Novo nastale absorpcijske trakove karbonilne skupine ( $\text{C}=\text{O}$ ) smo opazili v območju med  $1750$  in  $1700\text{ cm}^{-1}$ . Pri vzorcu BM po 50 urah obremenitve na  $120\text{ °C}$  in pri vzorcu bio 1 po 180 urah obremenitve na  $90\text{ °C}$  se močno poveča absorpcijski trak pri  $1726\text{ cm}^{-1}$ , ki ga lahko pripišemo nastanku aldehydskih skupin. Narašča tudi koncentracija OH skupin (absorpcijski trak pri  $1776\text{ cm}^{-1}$ ) (sl. 9 in 10).

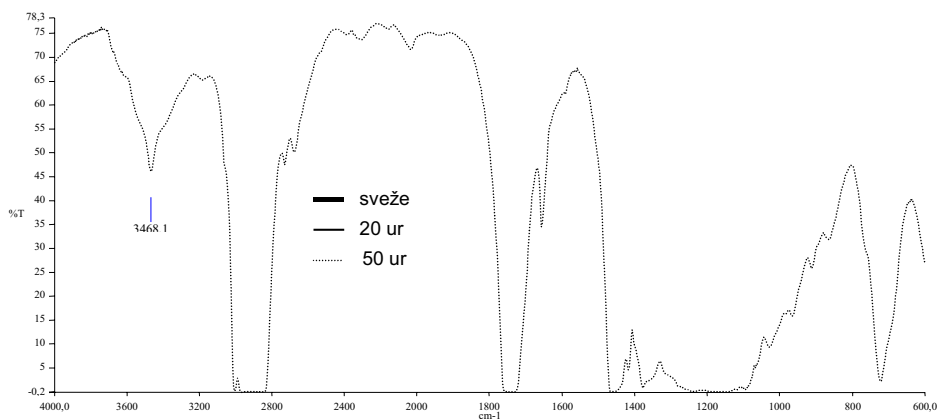
Izrazitih sprememb, ki so nastale pri olju bio 1 pri temperaturah  $90\text{ °C}$  in  $120\text{ °C}$ , po preskusu obrabe ob navzočnosti vode na  $80\text{ °C}$ , v IR spektrih nismo opazili (sl. 11). Pri vzorcu mešanice BM so bile spremembe opaznejše (sl. 12).



Sl. 10. Diferencialni spekter olja bio 1 (90 °C)



Sl. 11. IR spektri olja bio 1 po preskusu obrabe ob navzočnosti vode (80 °C)



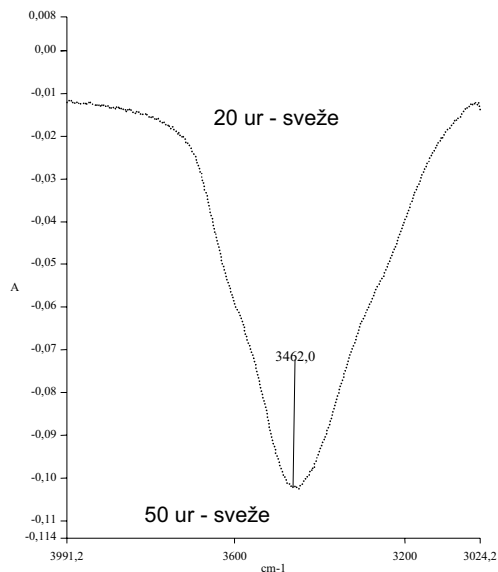
Sl. 12. IR spektri mešanice BM po preskusu obrabe ob navzočnosti vode (80 °C)

Pri mešanici BM, po preizkusu obrabe ob navzočnosti vode pri 80 °C, smo opazili razlike v IR spektrih v območju med 3700 in 3500  $\text{cm}^{-1}$  (nihanje OH vezi). Spremembe smo pripisali zmanjšanju deleža vode v olju po obremenitvi zaradi izparevanja. V drugih delih spektra bistvenih sprememb nismo opazili, (sl. 12 in 13).

## 2 OBRAVNAVA

S slik 1, 2 in preglednice 1 lahko povzamemo, da je delovna temperatura 80 °C, pri kateri lahko

repična olja obratujejo daljši čas, ni nevarna za povečano oksidacijo. Pri tej delovni temperaturi bi najverjetneje dosegli obdobja menjave, ki so običajna za mineralna olja. Tudi temperatura 90 °C za olja bio 2 in bio 3 po 225 urah ni bila kritična, tako zaradi dviga viskoznosti, kakor tudi zaradi spremembe nevtralizacijskega števila. So pa te spremembe kritične za olje bio 1. Po 225 urah je relativni dvig kinematične viskoznosti še v dopustnih mejah, absolutno zvečanje nevtralizacijskega števila pa preseže kritično vrednost že po 150 do 160 urah. Olje bio 2 je zato bolj odporno proti oksidaciji od olja bio 1. Temperatura



Sl. 13. Diferencialna spektra mešanice BM ob navzočnosti vode (80 °C)

120 °C je v vseh primerih popolnoma neprimerna. Pri tej temperaturi pride že po zelo kratkem času do velikih zvečanj viskoznosti in deleža prostih kislin. Zanimivo je tudi, da so spremembe viskoznosti in deleža prostih kislin pri mešanici BM, pri temperaturi 120 °C, bolj izrazite, kakor pri samem olju bio 1 (pregl. 1). V tem primeru in v tej kombinaciji ostanki oz. delež mineralnega olja v repičnem olju škodljivo vpliva na njegovo oksidacijsko stabilnost.

Olje bio 3, ki se je izkazalo kot najbolj odporno proti oksidaciji od vseh treh bio olj in bi verjetno daljši čas, brez velikih sprememb, preneslo tudi nekoliko višje temperature, se še vedno ne more primerjati z mineralnim oljem. Po pričakovanju so bile relativne spremembe viskoznosti in absolutne spremembe nevtralizacijskega števila pri mineralnem olju zanemarljive. Mineralno olje pri teh temperaturah in časovnih obremenitvah vsekakor še ni izpostavljeno oksidaciji.

Iz IR spektrov lahko ugotovimo navzočnost aldehydov, ketonov, kislin in alkoholov. Izkazalo se je, da obstaja zveza med nastajanjem oksidacijskih ostankov, opaznih v IR spektrih in naraščanjem deleža prostih kislin (sl. 2). Oksidacijo prav tako lahko spremljamo z merjenjem viskoznosti (sl. 1). Polimerizacija, kot posledica oksidacije, se v mejnih vrednostih relativne spremembe kinematične viskoznosti ni vedno pokrivala s spremembami deleža prostih kislin, zato je za zanesljivo spremljanje staranja repičnih olj, poleg spremljanja sprememb vrednosti nevtralizacijskega števila in IR spektrov, potrebno tudi spremljanje relativnih sprememb kinematične viskoznosti. Z deležem kislin ostankov oksidacije lahko torej spremljamo celotno stopnjo oksidacije, z IR spektri novo nastale oksidacijske ostanke, z merjenjem viskoznosti pa polimerizacijo kot posledico oksidacije.

### 3 SKLEPI

Rezultati preskusov mehansko-dinamičnih, kakor tudi fizikalno-kemijskih preskusov in analiz dajejo naslednje sklepe.

Rezultati preskušanja triboloških lastnosti treh biološko razgradljivih repičnih hidravlično/reduktorskih olj pokažejo boljše ali vsaj enakovredne mehanske lastnosti ter slabšo oksidacijsko stabilnost v primerjavi s kakovostno primerljivim mineralnim oljem.

Zaradi visoke polarnosti osnovnega repičnega olja in z njo povezane fizikalne oziroma kemijske adsorpcije maščobnih kislin na kovinsko površino imajo repična olja, z eno izjemo, manjše koeficiente trenja v mejnem mazalnem področju. Zaradi manjšega koeficienta trenja in velikega IV so delovne temperature pri uporabi teh olj tudi do 10 K nižje. To pa omogoča uporabo repičnih olj stopnje viskoznosti 46 po ISO3448 v napravah, v katerih se običajno uporablja mineralno olje stopnje viskoznosti 32 do 68 po ISO3448. Zaradi manjših koeficientov trenja in zato manjših strižnih sil v dotiku je boljša tudi odpornost repičnih olj na pojav jamičenja v primerjavi z mineralnim oljem. Največji pomanjkljivosti repičnih olj sta nezadostno delovanje aditivov AW/EP pri velikih tlakih in visokih temperaturah ter omejena uporaba pri višjih temperaturah zaradi povečane oksidacije, pri čemer nižje delovne temperature lahko tudi deloma ublažijo slabo oksidacijsko stabilnost teh olj.

Repična hidravlično-reduktorska olja s svojimi naravnimi lastnostmi in z aditivi AW/EP po lastnostih zlahka dosežajo kategorijo HLP/CLP (HLP, HVLP - oznaka za hidravlična olja po DIN 51524, CLP - oznaka za reduktorska olja po DIN 51517) mineralnih olj. Z indeksom viskoznosti nad 200 dosežajo celo kategorijo HVLP. Največja prednost



repičnih olj je seveda njihova dobra biološka razgradljivost in nestrupenost. Tudi z vidika, da gre za obnovljivo surovino ima uporaba teh olj lahko pozitivne dolgoročne okolju prijazne in gospodarne prednosti.

Z izbiro ustreznih materialov, tesnil, prepovedjo mešanja z drugimi sredstvi in z uporabo pri nižjih temperaturah, lahko torej z repičnimi mazalnimi olji dosežemo enake in celo boljše rezultate kakor z mineralnimi olji.

#### 4 LITERATURA

- [1] Vižintin, J., A. Arnšek (2001) Primerjava triboloških lastnosti mineralnih in repičnih mazalnih olj; Osnove, načini preskušanja ter izbira preizkusnih olj, *Strojniški vestnik*, Vol. 47, št. 3.
- [2] Arnšek, A., J. Vižintin (2001) Primerjava triboloških lastnosti mineralnih in repičnih mazalnih olj; Rezultati mehansko-dinamičnih analiz, *Strojniški vestnik*, Vol. 47, št. 4.
- [3] Hubmann, A. (1994) Chemie pflanzlicher Öle, *Ökologische und ökonomische Aspekte der Tribologie*, TAE 94.
- [4] Pelzer, E. (1994) Normung und Vergaberichtlinien des Umweltzeichens von umweltschonenden Hydraulikflüssigkeiten, *Ökologische und ökonomische Aspekte der Tribologie*, TAE 1994.
- [5] Bartz, W.J., Handbuch der Tribologie, TAE
- [6] Feldmann, D.G., J. Hinrichs (1994) Umweltverträgliche Hydraulikflüssigkeiten in hochbelasteten hydrostatischen Getrieben, *Ökologische und ökonomische Aspekte der Tribologie*, TAE 94.
- [7] Stachowiak, G.W., A.W. Batchelor (1993) Engineering Tribology, *Elsevier*.
- [8] Hummel, Scholl (1998) Atlas der Polymer- und Kunststoffanalyse, Band 2, Teil b/I, *Carl Hanser Verlag*.

Naslov avtorjev: Aleš Arnšek  
Alma Udovč  
prof.dr. Jože Vižintin  
Fakulteta za strojništvo  
Univerza v Ljubljani  
Aškerčeva 6  
1000 Ljubljana

Prejeto: 30.1.2001  
Received:

Sprejeto: 27.6.2001  
Accepted: