

Biodegradowalne smary plastyczne

Biodegradable Lubricating Greases

Anna Zajezińska

Biodegradowalne smary plastyczne

Biodegradable Lubricating Greases

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

2016

Redakcja naukowa:

Maria Ciechanowska
Wiesława Urzędowska
Jacek Jaworski
Jan Lubaś
Piotr Such

DOI: 10.18668/PN2016.197

Wydawca:

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25A
31-503 Kraków

Redaktor wydania: Agnieszka J. Kozak

Korekta językowa: Katarzyna Wróbel

Skład i łamanie, DTP, projekt okładki: Paweł Noszkiewicz

Fotografia na okładce: Paweł Noszkiewicz

Druk i oprawa:

Drukarnia K&K reklama i poligrafia
ul. Ostatnia 22
31-444 Kraków

Nakład: 70 egz.

Copyright © 2016 INiG – PIB Kraków, ul. Lubicz 25A, Poland

ISSN 2353-2718

Wszelkie prawa zastrzeżone. Żadna część niniejszej publikacji nie może być, bez uprzedniej pisemnej zgody wydawcy, gromadzona w systemach zbierania informacji, transmitowana lub reprodukowana, włączając w to fotokopie, fotografie, zapis magnetyczny lub inny.

Prenumeratę i wysyłkę prac naukowo-badawczych oraz materiałów informacyjnych prowadzi redakcja.

Spis treści

Spis fotografii, rysunków i tabel.....	10
Streszczenie.....	16
Abstract.....	17
Wstęp	18
Rozdział 1.	20
Smary plastyczne – informacje ogólne.....	20
Lubricating greases – general information.....	21
1.1. Skład i budowa smarów plastycznych	22
1.2. Właściwości użytkowe smarów plastycznych	25
1.3. Charakterystyka głównych rodzajów smarów plastycznych	30
Smary wapniowe.....	31
Smary sodowe.....	31
Smary litowe.....	31
Smary kompleksowe wapniowe.....	32
Smary kompleksowe glinowe.....	32
Smary kompleksowe litowe.....	32
Smary polimocznikowe.....	32
Smary bentonitowe.....	33
Smary wapniowe sulfonianowe.....	33
Smary syntetyczne.....	33
1.4. Kierunki zastosowań smarów plastycznych	36
1.5. Smary plastyczne – europejskie normy klasyfikacyjne i wymagania jakościowe	39
Literatura	56

Rozdział 2	62
Biodegradowalne środki smarowe. Europejskie uregulowania prawne.....	62
Biodegradable lubricants. European legal regulations.....	63
2.1. Decyzja Komisji Europejskiej 2011/381/UE.....	64
2.2. Raport Techniczny CEN/TR 16227:2011.....	70
Literatura.....	76
Rozdział 3	80
Komponenty stosowane do produkcji biodegradowalnych środków smarowych.....	80
The components used for the manufacture of biodegradable lubricants.....	81
3.1. Kryteria ekologiczne.....	82
3.2. Biodegradowalne oleje podstawowe.....	84
Oleje roślinne.....	85
Oleje estrowe.....	87
Oleje polialfaolefinowe (PAO).....	89
Oleje typu polialkilenoglikole (PAG).....	90
3.3. Dodatki uszlachetniające.....	92
3.4. Zagęszczacze smarów plastycznych.....	94
Literatura.....	95

Rozdział 4	98
Badania wpływu rodzaju komponentów biodegradowalnych smarów plastycznych na ich właściwości eksploatacyjne.....	98
A study of the impact of the components of biodegradable greases on their performance characteristics.....	100
4.1. Wstęp	102
4.2. Dobór komponentów, zakres badań	103
4.3. Materiały i surowce	104
4.4. Metodyka badań	107
4.4.1. Synteza smarów plastycznych.....	107
4.4.2. Metody oceny parametrów jakościowych.....	108
4.5. Wyniki badania	110
4.6. Podsumowanie	127
Literatura	128
Rozdział 5	130
Badania biodegradowalności smarów plastycznych.....	130
Examining biodegradability of lubricating greases.....	131
5.1. Metody oceny stopnia degradacji środków smarowych	132
5.2. Charakterystyka techniczna opracowanego w INiG – PIB biodegradowalnego smaru wapniowego Bio	135
5.3. Badanie biodegradacji smaru wapniowego Bio w glebie	136
Procedura badawcza.....	136
System badawczy – inoculum.....	137
Układ pomiarowy.....	137
Sposób prowadzenia pomiaru.....	138
Wyniki badania.....	140

5.3. Badanie biodegradacji smaru wapniowego Bio w środowisku wodnym.....	141
Procedura badawcza.....	141
System badawczy – inoculum.....	141
Zasada metody.....	141
Układ pomiarowy.....	141
Warunki badania:.....	142
Wykonanie oznaczenia.....	142
Wyniki badania.....	142
5.4. Podsumowanie uzyskanych wyników badań.....	146
Literatura.....	146
Rozdział 6	148
Ekologia w krajowym kolejnictwie.....	148
Ecology at the national railways.....	148
Wstęp.....	149
Biodegradowalne środki smarowe w krajowym kolejnictwie.....	149
Podsumowanie.....	154
Literatura.....	155

Spis fotografii, rysunków i tabel

fotografie

Fot. 1.1. Struktura smaru litowego hydroksystearynowego (mikroskop elektronowy, powiększenie 20 000×).....	24
Fot. 1.2. Aparat do oznaczania penetracji smarów plastycznych według PN-ISO 2137:2011	26
Fot. 1.3. Aparat do oznaczania temperatury kroplenia smarów plastycznych według PN-ISO 2176:2011.....	27
Fot. 1.4. Stanowisko do oznaczania tendencji do wydzielania oleju ze smarów plastycznych według PN-V-04047:2002.....	28
Fot. 1.5. Aparat do oznaczania tendencji do wydzielania oleju ze smarów plastycznych według ASTM D 1742-06(2013).....	29
Fot. 1.6 (cz. II) Przykłady zastosowań smarów plastycznych w różnych obszarach gospodarki (fot. Wikipedia, Freeimages.com).....	37
Fot. 1.6 (cz. I). Przykłady zastosowań smarów plastycznych w różnych obszarach gospodarki (fot. Wikipedia, Freeimages.com).....	36
Fot. 4.1. Badanie właściwości przeciwkorozyjnych smarów łożyskowych wg ASTM D1743:2013. Ocena stopnia skorodowania łożysk 3-3-2.....	123
Fot. 4.2. Badanie właściwości przeciwkorozyjnych smarów łożyskowych wg PN-ISO 11007:2010. Ocena stopnia skorodowania łożysk 2-2-1.....	124

rysunki

Rys. 3.1. Kryteria odnoszące się do biodegradowalnych olejów i smarów według RAL.....	82
Rys. 3.2. Szczegółowe kryteria wykluczające stosowanie substancji w charakterze komponentów biodegradowalnych środków smarowych.....	83
Rys. 3.3. Podstawowe wymagania dla olejów podstawowych.....	84

Rys. 3.4. Przykłady struktur różnego typu estrów stosowanych jako ciecze smarowe [2].....	88
Rys. 3.5. Schemat otrzymywania olejów PAO z 1-decenu [2].....	89
Rys. 3.6. Modelowe struktury PAG otrzymane z tlenu etylenu i tlenu propylenu z udziałem jako inicjatora alkoholu jednowodorotlenowego [2].....	91
Rys. 3.7. Biodegradowalność różnych gatunków olejów smarowych [18].....	92
Rys. 3.8. Wymagania dla dodatków stosowanych w biodegradowalnych środkach smarowych.....	93
Rys. 3.9. Typowy skład biodegradowalnych smarów plastycznych.....	95
Rys. 4.1. Wpływ udziału oleju estrowego w kompozycji z olejem rzepakowym na ciśnienie przepływu smarów wapniowych w temperaturze -20°C	114
Rys. 4.2. Wpływ udziału oleju estrowego w kompozycji z olejem rzepakowym na penetrację smarów wapniowych w temperaturze -20°C	114
Rys. 4.3. Właściwości reologiczne smarów wapniowych w temperaturze -20°C	115
Rys. 4.4. Wpływ udziału oleju estrowego w kompozycji z olejem rzepakowym na ciśnienie przepływu smarów litowo-wapniowych w temperaturze -20°C	115
Rys. 4.5. Wpływ udziału oleju estrowego w kompozycji z olejem rzepakowym na penetrację smarów litowo-wapniowych w temperaturze -20°C	116
Rys. 4.6. Właściwości reologiczne smarów litowo-wapniowych w temperaturze -20°C	116
Rys. 4.7. Wpływ stężenia fenolowego inhibitora utlenienia na stabilność termooksydacyjną smarów wapniowych.....	119
Rys. 5.1. Schemat głowicy pomiarowej – badanie biodegradowalności w glebie.....	138
Rys. 5.2. Schemat badań oddychania gleby i biodegradacji smaru.....	139
Rys. 5.3. Przebieg oddychania gleby oraz gleby z substancją odniesienia (octan sodu) i gleby zawierającej smar o zróżnicowanym początkowym poziomie stężenia.....	140
Rys. 5.4. Przebieg biodegradacji w glebie substancji odniesienia (octan sodu) oraz smaru o różnym początkowym stężeniu w glebie.....	140
Rys. 5.5. Przebieg biodegradacji smaru. Badanie metodą respirometrii manometrycznej w temperaturze 20°C	143
Rys. 5.6. Przebieg nachylenia krzywej biodegradacji smaru w czasie badania metodą respirometrii manometrycznej.....	143

Rys. 6.1. Eksploatacja biodegradowalnego oleju opracowanego w INiG – PIB w pojazdach trakcyjnych użytkowanych przez PKP Cargo S.A.....	151
Rys. 6.2. Lokalizacja zakładów taboru PKP Cargo S.A., w których eksploatowany jest biodegradowalny olej smarowy INiG – PIB.....	152

tabele

Tabela 1.1. Średnie rozmiary włókien zagęszczaczy mydlanych.....	23
Tabela 1.2. Właściwości użytkowe smarów plastycznych wytworzonych przez zagęszczenie olejów mineralnych różnymi zagęszczaczami	34
Tabela 1.3. Właściwości użytkowe smarów plastycznych wytworzonych z udziałem olejów syntetycznych i zróżnicowanej grupy zagęszczaczy.....	35
Tabela 1.4. Klasyfikacja jakościowa smarów plastycznych według ISO 6743-9.....	41
Tabela 1.5. Wymagania jakościowe w stosunku do smarów plastycznych do zastosowań przemysłowych według normy DIN 51825:2004.....	43
Tabela 1.6. ISO 12924:2010 – najniższa temperatura stosowania – symbol 1.....	45
Tabela 1.7. ISO 12924:2010 – najwyższa temperatura stosowania – symbol 2.....	45
Tabela 1.8. ISO 12924:2010 – kontakt z wodą i właściwości przeciwkorozyjne – symbol 3.....	46
Tabela 1.9. ISO 12924:2010 – zdolność do smarowania w warunkach dużych nacisków – symbol 4.....	47
Tabela 1.10. Klasa konsystencji według NLGI.....	48
Tabela 1.11. Norma SS 155470:2003 – minimalna temperatura stosowania – symbol 1.....	49
Tabela 1.12a. Norma SS 155470:2003 – maksymalna temperatura stosowania – symbol 2.....	50
Tabela 1.12b. Norma SS 155470:2003 – maksymalna temperatura stosowania – stabilność koloidalna	50
Tabela 1.13. SS 155470:2003 – zdolność smaru do zapewnienia ochrony korozyjnej – symbol 3.....	50
Tabela 1.14. Norma SS 155470:2003 – właściwości smarne – symbol 4.....	51
Tabela 1.15. Wymagania ASTM D 4950 w stosunku do smarów przeznaczonych do łożysk samochodowych [86].....	52

Tabela 1.16. Wymagania ASTM D 4950 w stosunku do smarów przeznaczonych do podwozi samochodowych [86].....	53
Tabela 1.17. Specyfikacja MAN 283:2007 dotycząca smarów do zastosowań przemysłowych [87].....	54
Tabela 2.1. Wymagania dotyczące substancji i mieszanin wyłączonych bądź ograniczonych, zgodnie z kryterium 1 [7].....	67
Tabela 2.2. Wymagania w zakresie toksyczności dla organizmów wodnych, zgodnie z kryterium 3.....	68
Tabela 2.3. Wymagania dotyczące potencjału biodegradacji i bioakumulacji dla poszczególnych kategorii produktów.....	69
Tabela 2.4. Zawartość surowca odnawialnego dla poszczególnych kategorii produktów.....	69
Tabela 2.5. Minimalne parametry techniczne dla poszczególnych kategorii produktów.....	69
Tabela 2.6. Metody badań biodegradacji nierozpuszczalnych w wodzie środków smarowych.....	72
Tabela 2.7. Metody badań stosowane w systemie znakowania ekologicznego.....	72
Tabela 2.8. Wymagania ekologiczne według normy SS 155470:2003 dla biosmarów klas A, B i C.....	75
Tabela 3.1. Zawartość kwasów tłuszczowych w triglicerydach wchodzących w skład olejów roślinnych [10].....	86
Tabela 4.1. Właściwości olejów estrowych pochodzenia naturalnego stosowanych w badaniach.....	104
Tabela 4.2. Właściwości syntetycznych olejów estrowych stosowanych w badaniach.....	105
Tabela 4.3. Właściwości fenolowego inhibitora utlenienia stosowanego w badaniach.....	106
Tabela 4.4. Właściwości inhibitorów korozji stosowanych w badaniach.....	106
Tabela 4.5. Właściwości dodatków smarnych stosowanych w badaniach.....	107
Tabela 4.6. Wpływ dodatku syntetycznego oleju estrowego – adypinianu di-2-etyloheksylowego w kompozycji z olejem rzepakowym na właściwości smarów wapniowych.....	111
Tabela 4.7. Wpływ dodatku syntetycznego oleju estrowego – estru trimetylolopropanu w kompozycji z olejem rzepakowym na właściwości smarów wapniowych.....	111
Tabela 4.8. Wpływ dodatku syntetycznego oleju estrowego – estru trimetylolopropanu w kompozycji z olejem rzepakowym na właściwości smarów wapniowych.....	112

Tabela 4.9. Wpływ dodatku syntetycznego oleju estrowego – adypinianu di-2-etyloheksylowego w kompozycji z olejem rzepakowym na właściwości smarów litowo-wapniowych.....	112
Tabela 4.10. Wpływ dodatku syntetycznego oleju estrowego – estru trimetylolopropanu w kompozycji z olejem rzepakowym na właściwości smarów litowo-wapniowych.....	113
Tabela 4.11. Wpływ dodatku syntetycznego oleju estrowego – estru trimetylolopropanu w kompozycji z modyfikowanym olejem rzepakowym na właściwości smarów litowo-wapniowych.....	113
Tabela 4.12. Właściwości smarów wapniowych wytworzonych z udziałem różnych olejów podstawowych.....	117
Tabela 4.13. Właściwości smarów litowo-wapniowych wytworzonych z udziałem różnych olejów podstawowych.....	117
Tabela 4.14. Wpływ stężenia inhibitora utlenienia BHT na stabilność termooksydacyjną smarów wapniowych wytworzonych z udziałem oleju rzepakowego.....	118
Tabela 4.15. Wpływ stężenia inhibitora utlenienia BHT na stabilność termooksydacyjną smarów wapniowych wytworzonych z udziałem kompozycji oleju rzepakowego i oleju estrowego.....	119
Tabela 4.16. Efektywność działania nonyloaftalenosulfonianu wapnia w smarach wapniowych wytworzonych z udziałem oleju rzepakowego.....	121
Tabela 4.17. Efektywność działania kwaśnego estru alkenobursztynowego w smarach wapniowych wytworzonych z udziałem oleju rzepakowego.....	121
Tabela 4.18. Efektywność działania nonyloaftalenosulfonianu wapnia w smarach wapniowych wytworzonych z udziałem kompozycji oleju rzepakowego i estru TMP.....	122
Tabela 4.19. Efektywność działania kwaśnego estru alkenobursztynowego w smarach wapniowych wytworzonych z udziałem kompozycji oleju rzepakowego i estru TMP.....	122
Tabela 4.20. Wpływ stężenia dodatku siarkowego na właściwości przeciwdrożdżycowe i przeciwzatarciowe smarów wapniowych wytworzonych z udziałem oleju rzepakowego.....	125

Tabela 4.21. Wpływ stężenia estru kwasu fosforowego na właściwości przeciwzużyciowe i przeciwzatarciowe smarów wapniowych wytworzonych z udziałem oleju rzepakowego.....	125
Tabela 4.22. Wpływ stężenia kompozycji dodatków smarnych na właściwości przeciwzużyciowe i przeciwzatarciowe smarów wapniowych wytworzonych z udziałem oleju rzepakowego.....	126
Tabela 5.1. Podstawowe parametry jakościowe biodegradowalnych smarów wapniowych.....	135
Tabela 5.2. Charakterystyka gleby stosowanej w badaniach.....	137
Tabela 5.3. Pobór tlenu – podatność na biodegradację.....	144
Tabela 6.1. Biodegradowalny olej smarowy dla kolejnictwa – typowe parametry jakościowe.....	151
Tabela 6.2. Biodegradowalny smar dla kolejnictwa – typowe parametry jakościowe.....	153

Streszczenie

W początkowej części monografii przedstawiono ogólną charakterystykę smarów plastycznych, ich skład oraz podstawowe właściwości użytkowe, kierunki zastosowań, a także międzynarodowe normy klasyfikacyjne i jakościowe. Następnie omówiono europejskie uregulowania prawne odnoszące się do biodegradowalnych środków smarowych oraz zaprezentowano grupę związków chemicznych dopuszczonych przez ustawodawstwo Unii Europejskiej do stosowania w charakterze komponentów biodegradowalnych środków smarowych. Kolejny rozdział zawiera wyniki badań wpływu rodzaju komponentów wykorzystywanych w procesie wytwarzania biodegradowalnych smarów plastycznych na ich podstawowe właściwości eksploatacyjne. Przedstawiono problematykę oceny stopnia degradacji biologicznej środków smarowych oraz aktualnie stosowane testy i procedury badawcze. Zaprezentowano wyniki badań biodegradacji wapniowego smaru plastycznego w glebie oraz tlenowej biodegradacji smaru w środowisku wodnym. Końcowa część zawiera wyniki badań i rezultaty współpracy PKP Cargo SA i Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego dotyczącej zagadnień związanych z ekologicznymi środkami smarowymi i ich zastosowaniem w krajowym kolejnictwie.

Biodegradable Lubricating Greases – Abstract

The opening part contains general characteristics of lubricating greases, their composition and basic operating characteristics, application trends, and also qualification and quality international standards. Further, European law regulations relating to biodegradable lubricating greases are discussed, and a group of chemical compounds allowed by European Union legislation to use as biodegradable lubricating agents. Next part contains the investigation results of the influence of the components type used in manufacturing biodegradable lubricating greases, on their basic operating characteristic. Problems of the degree of lubricating agents biodegradability are presented, together with tests and investigation procedures currently in use, are presented. Next the results of calcium lubricating grease biodegradation in the soil, and grease oxidated biodegradation in the water environment. The final part contains investigation results got in cooperation of PKP Cargo S.A. (Public Cooperation) with Oil and Gas Institute – State Research Institute, regarding problems connected with ecological lubricating agents and their application by domestic railroads.

Wstęp

Wprowadzane od kilku lat nakazy prawne oraz wzrastająca świadomość ekologiczna i polityka proekologiczna przyczyniają się do coraz szerszego stosowania środków biodegradowalnych w gospodarce.

Stymulatorem zmian dokonujących się w tej dziedzinie jest postęp techniczny oraz dążenie do optymalnego wykorzystania zasobów naturalnych i ograniczenia negatywnego oddziaływania środków smarowych na środowisko.

Biodegradowalne środki smarowe stosowane są do smarowania maszyn i urządzeń pracujących na terenach ujęć wody, na obszarach leśnych, w parkach narodowych i innych miejscach, gdzie nie można dopuścić do trwałego skażenia terenu w wypadku awarii. Wykorzystuje się je także w maszynach i urządzeniach smarowanych przelotowo, w przypadku których nie ma możliwości zbiórki olejów zużytych i oleje te są bezpowrotnie tracone, co wiąże się z zanieczyszczeniem środowiska.

Ocenia się, że pod koniec ubiegłego wieku w krajach Europy przy skali rocznego zużycia środków smarowych rzędu 4,5 mln Mg około 600 tys. Mg przedostawało się do gleby lub wód gruntowych. Analogicznie w Stanach Zjednoczonych przy globalnym, rocznym zużyciu środków smarowych na poziomie 9 mln Mg bezpowrotnie tracone jest około 1,5 mln Mg.

W Szwajcarii, kraju przodującym pod względem dbałości o środowisko naturalne, na około 60 tys. Mg zużywanych w skali roku środków smarowych około 40 tys. Mg poddawanych jest procesowi recyklingu, a jedynie 4 tys. Mg ulega bezpowrotnemu zużyciu.

Potwierdzeniem konieczności wprowadzania zagadnień ekotoksykologicznych w odniesieniu do środków smarowych jest wyraźny wzrost zapotrzebowania na produkty o wysokim stopniu degradacji biologicznej. W 2004 roku w krajach europejskich, przodujących pod względem dbałości o środowisko naturalne, 3,6% rynku stanowiły środki biodegradowalne.

Obecnie stosowanie biodegradowalnych środków smarowych, oprócz tradycyjnych dziedzin, rozszerzane jest na nowe obszary gospodarki. Środki te wykorzystywane są w maszynach budowlanych, systemach smarowania układów jezdných pojazdów mechanicznych, urządzeniach eksploatowanych w transporcie morskim, przemyśle wydobywczym (kopalnie odkrywkowe, górnictwo podziemne), a także w przelotowych systemach smarowania układów jezdných pojazdów szynowych (kolejnictwo, komunikacja miejska).

Dokonujący się postęp w dziedzinie alternatywnych środków smarowych obserwowany jest również w następstwie wprowadzania nowych kryteriów, które należy uwzględnić przy formułacji produktów finalnych, takich jak: biodegradowalność, bioakumulacja, toksyczność, ekotoksyczność, emisja do atmosfery. W publikacjach sugeruje się nawet konieczność zmiany świadomości konsumenta, który powinien używać raczej pojęcia „środek smarowy akceptowalny przez środowisko”.

W perspektywicznych, nowoczesnych rozwiązaniach w węzłach tarcia maszyn i urządzeń – w tych zastosowaniach, w których jest to uzasadnione – powinny być stosowane alternatywne środki smarowe typu *for-life-lubrication*. Środki te powinny być wytwarzane w tzw. cyklu życia, poprzez zbiórkę olejów zużytych, poddanie ich następnie procesowi recyklingu na drodze destylacji frakcjonującej i zmianom składu chemicznego w procesach przetwórczych i kierowanie jako materiał wtórny do blendingu i dystrybucji oraz powtórnej eksploatacji.

Podejmowane inicjatywy powinny promować działania dla rozwoju i wdrażania technologii nowych środków smarowych, których stosowanie wiąże się z niższym stopniem ryzyka dla środowiska naturalnego w stosunku do środków konwencjonalnych i które równocześnie zapewniają możliwość optymalnego doboru do określonych zastosowań.

Rozdział 1.

Smary plastyczne – informacje ogólne

Smary plastyczne stanowią wyspecjalizowaną grupę środków smarowych, stosowanych w przypadkach, gdy istnieje potrzeba dobrego uszczelnienia wężła tarcia przed dostępem wody i zanieczyszczeń mechanicznych, a także wymóg dobrej przyczepności do powierzchni metalowych.

Plastyczny charakter smarów powoduje, że w normalnych warunkach utrzymują one nadany im kształt, nie spływając jak oleje. Płynięcie rozpoczyna się dopiero po poddaniu ich naprężeniom ścinającym przekraczającym granicę plastyczności.

Podstawowymi, wynikającymi z plastycznego charakteru cechami smarów są: konsystencja, graniczna temperatura stanu plastycznego – tzw. temperatura kroplenia, stabilność strukturalna oraz stabilność mechaniczna. Oprócz powyższych, głównych właściwości smarów plastycznych istotną rolę z punktu widzenia warunków eksploatacji odgrywają takie cechy jak: odporność na wodę, odporność na utlenianie, zdolność do ochrony przed korozją, właściwości przeciwzużyciowe oraz przeciwzatarciowe i inne. Cechy te ulegają wzmocnieniu przez wprowadzenie w skład smarów dodatków uszlachetniających.

Zakres stosowania smarów jest szeroki i obejmuje łożyska toczne i ślizgowe (główna pod względem ilościowym grupa smarów), nieuszczelnione przekładnie, przeguby i inne powierzchnie trące eksploatowane w zróżnicowanych warunkach temperatur, obciążeń i prędkości obrotowych.

W krajach europejskich do dokonania klasyfikacji smarów plastycznych uwzględniającej warunki pracy wężła tarcia wykorzystywana jest norma ISO 6743-9:2009. Normą międzynarodową łączącą system klasyfikacji smarów plastycznych, a także określającą ich wymagania jakościowe jest norma ISO 12924:2010.

Przedstawione w rozdziale informacje techniczne dotyczące budowy, gatunków oraz podstawowych parametrów jakościowych szerokiej grupy smarów plastycznych mogą stanowić dla użytkowników przydatne narzędzie podczas podejmowania decyzji o doborze i wykorzystaniu smaru do określonego typu zastosowania.

Chapter 1

Lubricating greases – general information

Lubricating greases are a specialized group of lubricants used in cases of a need for a good seal on friction nodes against water and mechanical impurities as well as the requirement for good adhesion to metal surfaces.

Malleable nature of greases causes under normal conditions to persist given their shape, not flowing as oils. Flow begins only after they have undergone shear stress exceeding yield point.

The basic characteristics, which result from the malleable nature of greases are: consistency, the limit temperature of plastic state, the so-called dropping point, structural stability, mechanical stability. In addition to the above main properties of greases, an important role from the point of view of operating conditions, play such characteristics as water washout resistance, resistance to oxidation, ability to protect against corrosion, anti-wear and anti seizure properties and others. These characteristics are reinforced by the introduction of additives.

The scope of the application of lubricating greases is wide and includes rolling and slide bearings (main quantitative group of greases), unsealed gearings, joints and other friction surfaces, operated in different temperature, workload and rotational speed conditions.

In European countries, for the classification of greases, taking into account the working conditions of friction node, the ISO 6743-9:2009 standard is applied. The international standard combining the greases classification system and determining their quality requirements is the ISO 12924:2010 standard.

Technical information presented in the chapter, relating to the structure, type, and the basic quality parameters of a wide range of greases can be a useful tool for users when deciding on the selection and the application of grease to a specific type of application.

1.1. Skład i budowa smarów plastycznych

Smary plastyczne są substancjami uzyskanymi poprzez wprowadzenie zagęszczacza do oleju smarowego. Plastyczny charakter smarów powoduje, że w normalnych warunkach utrzymują nadany im kształt, nie spływając jak oleje. Płynięcie rozpoczyna się dopiero po poddaniu ich naprężeniom ścinającym przekraczającym granicę plastyczności. Jest to podstawowa cecha odróżniająca smary plastyczne od olejów.

Smary plastyczne stosowane są jako środki smarowe w przypadkach, w których istnieje: potrzeba dobrego uszczelnienia wężła tarcia przed dostępem zanieczyszczeń i wody, wymóg właściwej przyczepności do powierzchni metalowych (nieściekanie z nieuszczelnionych i pionowych powierzchni), konieczność zapewnienia dobrej ochrony korozyjnej i potrzeba szybkiego osiągnięcia stanu smarowania hydrodynamicznego w okresie uruchamiania łożyska [1–6].

Głównym zastosowaniem smarów plastycznych jest smarowanie łożysk tocznych i ślizgowych. Ponadto specjalne gatunki wykorzystywane są do smarowania lin, przekładni otwartych, przegubów, przewodnic i innych powierzchni trących [7–12].

Smary plastyczne to układy koloidalne, w których w cieczy nośnej zdyspergowana jest substancja zagęszczająca. Zagęszczacz tworzy elastyczną, przestrzenną strukturę sieciową wiążącą fazę ciekłą, nadając smarowi wymaganą konsystencję. Ciekłym składnikiem może być olej mineralny lub syntetyczna ciecz smarowa. Właściwa struktura smaru jest utrzymywana dzięki istnieniu sił przyciągania międzymolekularnego, sił kapilarnych oraz w wyniku mechanicznej okluzji, tj. wypełniania zamkniętych przestrzeni we wnętrzu szkieletu strukturalnego zagęszczacza.

Faza ciekła stanowi główny składnik smarów plastycznych – jej udział w smarze wynosi 70–90%. Decyduje ona o takich istotnych właściwościach jak: odporność na utlenianie w wysokich temperaturach, właściwości smarne, opory ruchu w niskich temperaturach – determinujących minimalną temperaturę stosowania smarów plastycznych, podatność na zagęszczanie i inne. Jako faza ciekła smarów stosowane są oleje mineralne (wytworzone z ropy naftowej), syntetyczne oleje węglowodorowe, poliglikole, syntetyczne estry oraz ciekłe silikony [13–19].

W charakterze zagęszczaczy wykorzystywane są różnorodne substancje, wśród których najczęściej spotykanymi są sole metali otrzymywane w reakcji kwasów tłuszczowych i wodorotlenków metali. W zależności od rodzaju soli uzyskuje się smary wapniowe, sodowe, litowe, glinowe [1–5]. Oprócz soli prostych w charakterze zagęszczaczy stosuje się mydła kompleksowe będące solami kwasów tłuszczowych i niskocząsteczkowych kwasów organicznych takich metali jak wapń [1–6], lit [20–25], glin [26–29]. Smary kompleksowe

cechuje zazwyczaj wyższą odporność termiczna w porównaniu ze smarami zagęszczonymi mydlami prostymi.

Nowoczesnym gatunkiem smarów kompleksowych są smary zagęszczone kompleksowym sulfonianem wapnia. Z uwagi na swe zalety eksploatacyjne smary te wykorzystywane są w wielu dziedzinach gospodarki [30–38].

Do zagęszczania smarów stosowane są również organiczne pochodne mocznika [39–54], ftalocyjaniany, politetrafluoroetylen oraz zagęszczacze nieorganiczne, takie jak modyfikowane bentonity i krzemionka koloidalna. Zagęszczaczy tych używa się rzadziej, głównie do wytwarzania smarów pracujących w ekstremalnie wysokich temperaturach [1–5].

Zagęszczacze stanowiące siatkę strukturalną smaru występują w postaci różnorodnych kształtów, obejmujących: nitki, pałeczki, płytki, cząstki kuliste. Zagęszczacze mydlane tworzą charakterystyczne nitkowate, skręcone włókna, których średnica i długość zależą od typu mydła i warunków wytwarzania [1, 2, 55–57].

Średnie rozmiary włókien zagęszczaczy przedstawia tabela 1.1. Strukturę smaru litowego hydroksystearynowego zaprezentowano na rysunku 1.1.

Tabela 1.1. Średnie rozmiary włókien zagęszczaczy mydlanych

Typ zagęszczacza	Średnie rozmiary [μm]	
	średnica	długość
Sodowy, długowłóknisty	1,0	100,0
Sodowy, krótkowłóknisty	0,2	2,0
Wapniowy	0,1	1,0
Litowy stearynianowy	0,2	25,0
Litowy 12-hydroksystearynianowy	0,2	2,0
Wapniowy kompleksowy	0,1	1,0
Glinowy kompleksowy	0,1	1,0
Litowy kompleksowy	0,1	1,0



Fot. 1.1. Struktura smaru litowego hydroksystearynowego (mikroskop elektronowy, powiększenie 20 000×)

Mydła sodowe tworzą długie włókna o rozmiarach do 100 μm . Średnimi rozmiarami, rzędu 25 μm , charakteryzują się mydła litowe, stearynianowe. Niewielką długość włókien, rzędu 1–2 μm , wykazują mydła wapniowe i 12-hydroksystearynianowe. Zagęszczacze kompleksowe litowe i wapniowe tworzą włókna o rozmiarze 1 μm .

Do większości smarów, szczególnie pracujących w trudnych warunkach, wprowadza się dodatki uszlachetniające, które są powszechnie stosowane w nowoczesnych smarach plastycznych dla polepszenia ich właściwości eksploatacyjnych. Są to komponenty, które dodane w niewielkich ilościach poprawiają naturalne właściwości smarów i nadają im nowe cechy. Najczęściej do produkcji smarów plastycznych wykorzystywane są [1–5, 58–67]:

- dodatki przeciwutleniające, tzw. inhibitory utlenienia, hamujące procesy starzenia smaru;

- EP (*extreme pressure*), podwyższające wytrzymałość warstwy smarnej na obciążenia i zapobiegające zużyciu współpracujących powierzchni łożysk;
- dodatki antykorozyjne, a głównie inhibitory rdzewienia;
- dodatki zwiększające przyczepność smarów do powierzchni metalowych.

Osobną grupę stanowią dodatki stałych substancji smarowych, jak grafit lub disiarczek molibdenu. Są one nierozpuszczalne w oleju oraz w smarach plastycznych – w przeciwieństwie do typowych dodatków EP – i na ogół spełniają rolę „awaryjnego” środka smarowego, działającego wówczas, gdy sam smar plastyczny przestaje spełniać swoje zadanie [1–2, 5].

1.2. Właściwości użytkowe smarów plastycznych

Podstawowe, wynikające z plastycznego charakteru cechy smarów to: konsystencja, graniczna temperatura stanu plastycznego – tzw. temperatura kroplenia, stabilność strukturalna i stabilność mechaniczna.

Penetracja to wartość wyrażona w dziesiątych milimetra określająca głębokość zanurzenia znormalizowanej stożka w próbce smaru: im bardziej miękki smar, tym wyższa jest jego penetracja. Podobnie jak lepkość w przypadku olejów smarowych – penetracja określana w temperaturze 25°C stanowi podstawę klasyfikacji smarów na klasy konsystencji [68].

Powszechnie stosowana w świecie klasyfikacja smarów została opracowana przez amerykański instytut NLGI (National Lubricating Grease Institute). Jest ona podstawą przyjętej w kraju klasyfikacji według PN-C-04095.

Temperatura kroplenia to graniczna temperatura stanu plastycznego, powyżej której smar traci plastyczny charakter, zachowuje się jak ciecz i w znormalizowanych warunkach oznaczenia wycieka z naczynka; jest ona zbliżona do minimalnej, granicznej temperatury rozpuszczania zagęszczacza w oleju. Temperatura kroplenia jest charakterystyczna dla zagęszczacza zawartego w smarze. Jej wartość w przypadku smarów wapniowych wynosi orientacyjnie 90–100°C, smarów litowych: 190–200°C, natomiast smarów polimocznikowych oraz smarów kompleksowych – powyżej 250°C. Smary z zagęszczaczem bentonitowym i krzemionkowym nie posiadają temperatury kroplenia.

Temperatura kroplenia nie określa maksymalnej temperatury stosowania smarów. Maksymalna temperatura ich pracy ograniczona jest odpornością termooksydacyjną oleju i kształtuje się zwykle od kilkudziesięciu do ponad 100°C poniżej temperatury kroplenia [69].



Fot. 1.2. Aparat do oznaczania penetracji smarów plastycznych według PN-ISO 2137:2011



Fot. 1.3. Aparat do oznaczania temperatury kroplenia smarów plastycznych według PN-ISO 2176:2011

Stabilność strukturalna jest miarą stopnia związania oleju przez zagęszczacz. Pod wpływem wysokiej temperatury oraz ciśnienia smary wykazują tendencję do wydzielania oleju. Ogólnie przyjmuje się, że około 30% oleju w smarze wiąże się dzięki siłom przyciągania międzymolekularnego powstającym pomiędzy zagęszczaczem a składnikami oleju. Tej części oleju, ze względu na jej silne związanie, nie da się wydzielić ze smaru plastycznego, chyba że zastosuje się ekstrakcję rozpuszczalnikami. Około 70% oleju związane jest siłami kapilarnymi oraz zokludowane w wolnych przestrzeniach szkieletu strukturalnego zagęszczacza. Ta część oleju, z uwagi na jej słabsze związanie, wykazuje tendencję do częściowego wydzielania się pod działaniem temperatury oraz ciśnienia. Niewielkie, rzędu kilku procent wydzielanie oleju jest dopuszczalne, lecz większe zaburza warunki pracy smaru, tym samym istotnie zmieniając jego właściwości użytkowe [70–72].



Fot. 1.4. Stanowisko do oznaczania tendencji do wydzielania oleju ze smarów plastycznych według PN-V-04047:2002



Fot. 1.5. Aparat do oznaczania tendencji do wydzielania oleju ze smarów plastycznych według ASTM D 1742-06(2013)

Smary plastyczne w mniejszym lub większym stopniu zmieniają konsystencję pod wpływem sił ścinających. Na ogół następuje wówczas spadek konsystencji, tj. zwiększenie penetracji wskutek zaburzenia struktury przestrzennej zagęszczacza. Odporność na działanie sił ścinających, czyli tzw. stabilność mechaniczna, jest ważną cechą smarów plastycznych stosowanych do smarowania łożysk tocznych. Słaba stabilność mechaniczna powoduje spadek konsystencji w czasie pracy smaru, co prowadzi do jego nadmiernego spływania na bieżni i w konsekwencji do wzrostu temperatury pracy łożyska oraz do zmniejszenia zdolności uszczelniania, a w końcowym przypadku do wypłynięcia smaru z opraw.

Właściwy dobór składników smarów, np. w smarach litowych zastąpienie stearynianu litu 12-hydroksystearynianem litu, oraz metody wytwarzania smaru prowadzi do uzyskania smarów o wysokiej kontrolowanej stabilności mechanicznej [73].

Oprócz powyższych, głównych właściwości smarów plastycznych istotną rolę – rozpatrując pod kątem warunków eksploatacji – odgrywają takie cechy jak: odporność na wmywanie wodą, odporność na utlenianie, zdolność do ochrony łożysk przed korozją, właściwości przeciwwżyciowe i przeciwzatarciowe. Cechy te ulegają wzmocnieniu przez wprowadzenie w skład smarów dodatków uszlachetniających.

W przypadku smarów stosowanych do łożysk zakrytych istotne znaczenie ma określenie trwałości smaru, definiowanej jako czas pracy do momentu wystąpienia zatarcia łożyska w określonych warunkach temperatury i obciążenia. Badanie to prowadzi się na stanowiskach badawczych z udziałem łożysk zawierających dany smar. W wyniku analizy wyników przy użyciu metod statystycznych wyznacza się prawdopodobieństwo wystąpienia awarii 10% i 50% łożysk, określając czas pracy oznaczony L_{10} i L_{50} . Do przeprowadzenia oceny trwałości smaru w łożysku stosowane są międzynarodowe procedury badawcze, określone przez normy ASTM D 3336 [74] oraz DIN 51821 [75, 76, 77].

1.3. Charakterystyka głównych rodzajów smarów plastycznych

W zależności od typu zastosowanego zagęszczacza smary plastyczne wykazują zróżnicowane właściwości oraz wynikający z tego zakres warunków ich pracy. Porównanie właściwości użytkowych smarów wytworzonych przez zagęszczenie olejów mineralnych różnymi zagęszczaczami przedstawia tabela 1.2 [2, 3, 78].

Smary wapniowe, z uwagi na zagęszczacz, charakteryzują się niską maksymalną temperaturą pracy. Z kolei wadą smarów sodowych jest ich brak odporności na działanie wody. Korzystny zestaw cech, obejmujących stabilność mechaniczną, odporność na wodę, odporność starzeniową oraz zdolność do pracy w wysokich temperaturach, wykazują smary litowe 12-hydroksystearynianowe oraz smary kompleksowe. W zakresie maksymalnej temperatury pracy korzystniejsze właściwości wykazują smary polimocznikowe i bentonitowe.

Smary wapniowe

Smary wapniowe stanowią najstarszy typ smarów, stosowanych głównie do wolno- i średnioobrotowych łożysk ślizgowych, rzadziej łożysk tocznych. Górna temperatura ich pracy wynosi 50–60°C. Charakteryzują się wysoką odpornością na działanie wody, dobrą stabilnością mechaniczną i strukturalną. Jako zagęszczacz stosowana jest uwodniona mieszanina stearynianów, oleinianów i palmitynianów wapnia. Temperatura kroplenia wynosi 90–100°C. Poprzez zastosowanie do wytworzenia mydeł w charakterze składnika tłuszczowego kwasu 12-hydroksystearynianowego uzyskuje się bezwodne smary wapniowe o temperaturze kroplenia 140°C. Smary wapniowe wykorzystuje się coraz rzadziej. Wypierane są one przez wyższej jakości smary litowe.

Smary sodowe

Smary sodowe to pierwszy typ smarów wysokotemperaturowych. Były one, obok smarów wapniowych, stosowane do wolno- i średnioobrotowych łożysk ślizgowych i tocznych przy maksymalnych temperaturach pracy 90–110°C. Są jednak nieodporne na działanie wody i z tego względu wypierają je smary litowe. Wykorzystywanie smarów sodowych systematycznie spada i obecnie wynosi około 2–3% ogółu wytwarzanych smarów.

Smary litowe

Smary litowe wprowadzone zostały do produkcji i zastosowania pod koniec lat czterdziestych ubiegłego stulecia. Walory użytkowe tych smarów spowodowały intensywny wzrost ich stosowania oraz wypieranie niższej jakości smarów wapniowych i sodowych. Aktualnie stanowią one główny typ smarów łożyskowych. Ich udział w ogólnym zużyciu smarów wynosi około 70%. Pierwotnie do ich produkcji stosowano w charakterze zagęszczacza stearynian litu, który obecnie został całkowicie wyparty przez 12-hydroksystearynian litu. Smary litowe zagęszczone 12-hydroksystearynianem litu pozwoliły po raz pierwszy zrealizować ideę smarów wielofunkcyjnych o wszechstronnym, wielokierunkowym zastosowaniu, charakteryzujących się: zakresem pracy od –30°C do +130°C (obecnie do +150°C), wysoką trwałością, wysoką stabilnością mechaniczną i strukturalną, dobrymi zdolnościami ochrony łożysk przed korozją, dobrymi właściwościami smarnymi, wysoką odpornością na wymywanie wodą. Walory użytkowe, a szczególnie wysoka trwałość, powodują, że smary litowe stanowią główny typ smarów stosowanych w produkcji zakrytych łożysk tocznych, niewymagających przesmarowania w toku eksploatacji.

Smary kompleksowe wapniowe

Smary kompleksowe wapniowe stanowią historycznie pierwszy typ smarów kompleksowych wykorzystujących w charakterze zagęszczacza stearynian-octanu wapnia. Smary te charakteryzują się wysoką temperaturą kroplenia, rzędu 230–280°C, oraz dobrymi właściwościami przeciwzatarciowymi, rosnącymi wraz z udziałem octanu wapnia w zagęszczaczu. Znalazły one zastosowanie głównie w hutnictwie do smarowania łożysk pracujących w trudnych warunkach (duże obciążenia, wysoka temperatura, kontakt z wodą). Z uwagi na występującą tendencję do twardnienia nie wykorzystuje się ich powszechnie – mają kilkuprocentowy udział w ogólnym zużyciu smarów.

Smary kompleksowe glinowe

Smary kompleksowe glinowe zagęszczone zasadowym benzoesano-stearynianem glinu wprowadzone zostały do stosowania na przełomie lat sześćdziesiątych i siedemdziesiątych ubiegłego stulecia. Smary te charakteryzują się bardzo dobrymi własnościami użytkowymi, porównywalnymi ze smarami litowymi zagęszczonymi 12-hydroksystearynianem litu. Z tego względu znalazły szerokie zastosowanie do smarowania łożysk tocznych. Od kilkunastu lat produkcja smarów kompleksowych glinowych jest ustabilizowana na poziomie ok. 5%, co jest spowodowane konkurencją ze strony smarów kompleksowych litowych.

Smary kompleksowe litowe

Intensywny rozwój smarów kompleksowych litowych nastąpił w latach siedemdziesiątych ubiegłego stulecia. Zalety tych smarów, w tym szczególnie wysoka trwałość eksploatacyjna, spowodowały ich szerokie zastosowanie do smarowania łożysk tocznych, powodując wypieranie dotychczas używanych smarów kompleksowych glinowych oraz 12-hydroksystearynianowych w tych zastosowaniach, w których ich trwałość jest niewystarczająca. Zaletą smarów kompleksowych litowych, obok walorów użytkowych, jest możliwość ich produkcji przy użyciu typowych urządzeń stosowanych do produkcji smarów litowych.

Smary polimocznikowe

Smary polimocznikowe charakteryzują się szczególnie wysoką trwałością użytkową, związaną z obecnością organicznego, bezpopiołowego zagęszczacza. Stosowane są do temperatur rzędu 170°C, przewyższając pod tym względem inne gatunki smarów, w tym także smary kompleksowe. Szczególne zalety smarów polimocznikowych uwiadcniają się przy stosowaniu ich do smarowania szybkoobrotowych łożysk tocznych

pracujących w warunkach granicznych dla smarów plastycznych. Smary polimocznikowe używane są w produkcji łożysk zakrytych szybkoobrotowych, przeznaczonych do różnorodnych zastosowań, np. w sprzęcie gospodarstwa domowego, w przemyśle tekstylnym i innych.

Smary bentonitowe

Charakteryzują się stosunkowo niewielkim spadkiem konsystencji w miarę wzrostu temperatury. Z tego względu stosowane są do smarowania łożysk tocznych pracujących w temperaturach do 200°C. Często do składu tych smarów wprowadzany jest disiarczek molibdenu, dla podwyższenia właściwości smarnych w maksymalnych temperaturach pracy. Smary bentonitowe są typowym wąsko wyspecjalizowanym rodzajem smarów, przeznaczonym do pracy w łożyskach tocznych w warunkach wysokich temperatur, np. w piecach lakierniczych czy suszarniach w przemyśle tekstylnym.

Smary wapniowe sulfonianowe

Smary zagęszczone kompleksowym sulfonianem wapnia stosowane są głównie do smarowania łożysk eksploatowanych w maksymalnie trudnych warunkach – w wysokich temperaturach i przy wysokich obciążeniach jednostkowych. Podstawowymi parametrami eksploatacyjnymi smarów wapniowych sulfonianowych są: odporność na wodę, bardzo dobre właściwości przeciwzuzyciowe i przeciwzatarciowe, wysoka stabilność mechaniczna. Smary wapniowe sulfonianowe wykorzystywane są głównie w górnictwie, hutnictwie, sprzęcie budowlanym, transporcie morskim.

Smary syntetyczne

Nazwą „smary syntetyczne” określa się smary, w których w miejsce oleju mineralnego wytwarzanego z ropy naftowej stosowane są oleje syntetyczne, np. oleje polialfaolefinowe, estrowe, poliglikolowe, silikonowe, fluorosilikonowe, fluorowęglowe, etery polifenolowe i inne. Użycie olejów syntetycznych oraz odpowiednich zagęszczaczy umożliwi wytworzenie smarów plastycznych przeznaczonych do pracy w ekstremalnych warunkach, nieosiągalnych dla smarów z olejami mineralnymi. Smary syntetyczne wykazują, w zależności od specyfiki zastosowań, zdolność do pracy w niskich temperaturach rzędu -60°C, np. w technice lotniczej, a w zakresie wysokich temperatur – do 330°C występujących w technice raketowej i kosmicznej, w warunkach wysokiego natężenia promieniowania w technice jądrowej i innych. Typowe właściwości użytkowe smarów plastycznych wytworzonych z udziałem olejów syntetycznych i zróżnicowanej grupy zagęszczaczy przedstawiono w tabeli 1.3 [78].

Tabela 1.2. Właściwości użytkowe smarów plastycznych wytworzonych przez zagęszczenie olejów mineralnych różnymi zagęszczaczami

Typ smaru	Temperatura kroplenia [°C]	Maksymalna temperatura stosowania [°C]	Stabilność mechaniczna	Odporność na starzenie	Odporność na działanie wody
Wapniowy	90–100	50–60	średnia do dobrej	słaba do średniej	bardzo dobra
Sodowy	170–190	90–110	słaba do dobrej	średnia do dobrej	nieodporny
Litowy stearynianowy	190–200	100–120	średnia	dobra do bardzo dobrej	dobra
Litowy hydroksystearnianowy	190–200	130–150	bardzo dobra	bardzo dobra	bardzo dobra
Kompleksowy wapniowy	230–280	130–150	dobra do bardzo dobrej	dobra do bardzo dobrej	bardzo dobra
Kompleksowy glinowy	250–280	130–150	bardzo dobra	bardzo dobra	bardzo dobra
Kompleksowy litowy	230–280	130–150	bardzo dobra	bardzo dobra	bardzo dobra
Polimocznikowy	230–270	140–170	dobra do bardzo dobrej	bardzo dobra	bardzo dobra
Bentonitowy	–	150–200	dobra	dobra do bardzo dobrej	dobra do bardzo dobrej

Tabela 1.3. Właściwości użytkowe smarów plastycznych wytworzonych z udziałem olejów syntetycznych i zróżnicowanej grupy zagęszczaczy

Rodzaj zagęszczacza	Rodzaj oleju	Temperatura kroplenia [°C]	Zakres temperatur stosowania [°C]	Stabilność mechaniczna	Odporność na starzenie	Odporność na działanie wody	Szczegółne zalecenia
Litowy hydroksystearynowy	estrowy	120–200	od –60 do +130	dobra do bardzo dobrej	dobra	umiarkowana	niskie temperatury, wysokie prędkości obrotowe
Litowy kompleksowy	estrowy	230–280	od –40 do +180	bardzo dobra	dobra	dobra	szeroki zakres temperatur pracy
Litowy kompleksowy	silikonowy	230–280	od –40 do +180	bardzo dobra	bardzo dobra	dobra	szeroki zakres temperatur pracy
Polimocznikowy	silikonowy	230–270	od –40 do +200	dobra do bardzo dobrej	bardzo dobra	bardzo dobra	wysokie i niskie temperatury
Polimocznikowy	fluorosilikonowy	230–270	od –40 do +200	dobra do bardzo dobrej	bardzo dobra	bardzo dobra	wysokie i niskie temperatury, umiarkowane obciążenia
PTFE	fluorosilikonowy	–	od –40 do +230	dobra	bardzo dobra	bardzo dobra	wysoka odporność na chemikalia i rozpuszczalniki

1.4. Kierunki zastosowań smarów plastycznych

Smary plastyczne ogólnego przeznaczenia

Do grupy smarów ogólnego przeznaczenia zaliczane są smary do łożysk oraz smary do nieuszczelnionych przekładni. Udział smarów łożyskowych w asortymencie smarów plastycznych wynosi około 65%. Stosowane są one do łożysk tocznych i ślizgowych eksploatowanych w bardzo zróżnicowanych warunkach. Najważniejszymi cechami określającymi właściwości użytkowe smarów łożyskowych są właściwości reologiczne w założonym zakresie temperatur pracy, trwałość konsystencji pod działaniem sił ścinających, stabilność mechaniczna, odporność na starzenie, zdolność ochrony przed korozją, odporność na działanie wody.

W grupie smarów do przekładni wyróżnić należy dwie grupy produktów: smary, w których w charakterze dodatku adhezyjnego stosowany jest dodatek asfaltu (wykorzystywane głównie w przekładniach zestawu kołowego pojazdów trakcyjnych), oraz smary litowe, charakteryzujące się wysokimi walorami eksploatacyjnymi i stosowane do smarowania przekładni maszyn i urządzeń o nowoczesnych rozwiązaniach konstrukcyjnych, szczególnie motoreduktorów i elektronarzędzi.



Fot. 1.6 (cz. I). Przykłady zastosowań smarów plastycznych w różnych obszarach gospodarki
(fot. Wikipedia, Freeimages.com)



Fot. 1.6 (cz. II). Przykłady zastosowań smarów plastycznych w różnych obszarach gospodarki
(fot. Wikipedia, Freeimages.com)

Smary samochodowe

Smary samochodowe stanowią grupę środków smarowych stosowanych do okresowego smarowania elementów ruchomych, takich jak łożyska piast kół, przeguby, sworznie zawieszenia i mechanizmu kierowniczego, pompy wody, przeguby wału napędowego. Grupa ta obejmuje wielofunkcyjne smary do łożysk, smary do podwozi, smary do hydrostatycznych układów hamulcowych, smary do pneumatycznych układów hamulcowych oraz smary do aparatury elektrycznej. Główną funkcją tych smarów jest obniżanie współczynnika tarcia, zapobieganie nadmiernemu zużyciu ściernemu i korozyjnemu, ochrona współpracujących elementów przed dostępem wody i zanieczyszczeń.

Smary dla górnictwa

Cechą charakteryzującą warunki pracy w górnictwie jest wysokie zapylenie, stąd też od środków smarowych stosowanych w tej gałęzi przemysłu wymaga się tolerancji na nieuniknione w tych warunkach, mimo wykorzystywanych uszczelnień, zanieczyszczenie pyłami. W przemyśle górnictwym stosowane są smary do łożysk, smary półpłynne do przekładni oraz smary do lin wyciągowych. Używane w górnictwie smary do łożysk zawierają łącznie dodatki EP oraz grafit i dwusiarczek molibdenu. Dzięki temu tolerują one niewielkie ilości emitowanych zanieczyszczeń. W przypadku smarów do lin wyciągowych górnictwo stawia specyficzne wymagania dla tej grupy produktów. Smary te mają zabezpieczyć liny przed korozyjnym działaniem wilgotnej atmosfery oraz zapewnić dobrą współpracę liny z kołem urządzenia wyciągowego. Uzyskuje się to, stosując smary na bazie specjalnie wyselekcjonowanych asfaltów z dodatkami uszlachetniającymi.

Smary dla hutnictwa

Cechą charakterystyczną smarów wykorzystywanych w hutnictwie jest zdolność do przenoszenia wysokich, zmiennych obciążeń oraz odporność na wymywanie wodą. Od smarów używanych do centralnych układów smarowania wymagana jest ponadto dobra pompowność. Do tych zastosowań zalecane są smary EP, zawierające dodatki zwiększające wytrzymałość warstwy smarnej na obciążenia i zapobiegające zużyciu współpracujących powierzchni. Smary hutnicze z uwagi na kierunek zastosowania produkowane są w dwóch gatunkach, obejmujących:

- smary łożyskowe, wytwarzane w klasach konsystencji: 2, 1, 0; smary o niskiej klasie konsystencji przeznaczone są do układów centralnego smarowania wyposażonymi w bardzo długie przewody doprowadzające smar do łożysk;
- smary półpłynne przekładniowe, produkowane w klasach konsystencji 0 i 00.

Smary te oprócz dodatków EP zawierają także dodatki adhezyjne zwiększające przyczepność smaru do metalu. Klasycznymi smarami hutniczymi są smary wapniowe, charakteryzujące się wysoką stabilnością mechaniczną oraz odpornością na działanie wody, jednak górna temperatura pracy tych smarów jest stosunkowo niska i wynosi +60°C. Obecnie w coraz szerszym stopniu wykorzystywane są smary EP z zagęszczaczem litowym, kompleksowym wapniowym, kompleksowym glinowym o granicznej temperaturze pracy rzędu 100–130°C oraz smary zawierające w charakterze zagęszczacza kompleksowy sulfonian wapnia, które cechuje wysoka odporność na działanie wody i maksymalna temperatura pracy powyżej 200°C.

Smary do zastosowań specjalistycznych

Smary przeznaczone do celów specjalistycznych obejmują szeroką grupę smarów o wąskim zakresie zastosowania. Smary te wykorzystywane są do różnorodnych zastosowań w transporcie lądowym, morskim i powietrznym, w przemyśle, budownictwie oraz technice lotniczej.

1.5. Smary plastyczne – europejskie normy klasyfikacyjne i wymagania jakościowe

Jak przedstawiono wcześniej, zakres stosowania smarów jest szeroki i obejmuje: łożyska toczne i ślizgowe (główna pod względem ilościowym grupa smarów), nieuszczelnione przekładnie, przeguby i inne powierzchnie trące, aplikowanie do węzłów tarcia pracujących w zróżnicowanych warunkach i szerokim zakresie parametrów jakościowych: w warunkach wysokich i niskich temperatur, wysokich prędkości obrotowych, zmiennych obciążeniach [1–3, 7–9].

Zróżnicowane warunki eksploatacji wymagają zastosowania szerokiego asortymentu produktów o różnym składzie chemicznym, stąd utrudnione jest dokonanie unifikacji i ustalenie jednolitego systemu klasyfikacji. Ogólnie przyjętą w świecie klasyfikacją smarów plastycznych jest klasyfikacja według konsystencji zaproponowana przez Amerykański Instytut Smarów Plastycznych (National Lubricating Grease Institute).

Obecnie w krajach europejskich do klasyfikacji smarów plastycznych najczęściej stosowana jest norma ISO 6743-9, a w Polsce jej odpowiednik PN-ISO 6743-9:2009 [82].

Klasyfikacja smarów plastycznych oraz wymagania jakościowe w stosunku do nich zawarte są również w europejskich normach krajowych: niemieckiej normie DIN 51825:2004 [83] oraz szwedzkiej normie SS 155470:2003 [84].

Normą międzynarodową łączącą system klasyfikacji smarów plastycznych, a także określającą ich wymagania jakościowe jest norma ISO 12924:2010 [85].

Norma PN-ISO 6743-9:2009

Środki smarowe, oleje przemysłowe i produkty podobne (klasa L) – Klasyfikacja – Część 9: Grupa X (Smary plastyczne)

Norma jest tłumaczeniem angielskiej wersji normy ISO 6743-9:2003. Podstawą klasyfikacji smarów są następujące właściwości eksploatacyjne: minimalna i maksymalna temperatura pracy, zdolność smaru do zapewnienia właściwego smarowania w obecności wody i zapewnienia właściwej ochrony korozyjnej, a także zdolność smaru do zapewnienia właściwego smarowania węzłów tarcia w warunkach dużych nacisków.

Poszczególne cechy smarów kodowane są kolejnymi symbolami. Pozwala to na zwięźle określenie poziomu jakościowego smaru i zakresu jego stosowania (tabela 1.4).

Norma DIN 51825:2004

Lubricants – Lubricating greases K – Classification and requirements

Powyższa norma jest podstawową normą klasyfikacyjną i specyfikacyjną dotyczącą smarów plastycznych do zastosowań przemysłowych. Odnosi się do produktów przeznaczonych do aplikowania w łożyskach tocznych i ślizgowych, eksploatowanych w bardzo zróżnicowanych warunkach temperatur, obciążeń i prędkości obrotowych.

Jako kryterium klasyfikacji przyjęto następujące parametry jakościowe smaru: konsystencję, maksymalną i minimalną temperaturę eksploatacji oraz odporność smaru na działanie wody.

Zakres temperatur stosowania smarów plastycznych ujęty w tej normie, obejmujący maksymalne temperatury pracy od +60°C do +240°C, a także uwzględniający minimalne warunki pracy smarów w zakresie od –10°C do –60°C, podzielony został na 14 klas jakościowych, oznaczonych symbolami od C do U.

Podstawowymi wymaganiami jakościowymi przewidzianymi w omawianej normie są: trwałość eksploatacyjna smaru w badaniu dynamicznym w łożysku, właściwości reologiczne w niskich temperaturach (moment obrotowy, ciśnienie przepływu), właściwości przeciwkorozyjne.

Tabela 1.4. Klasyfikacja jakościowa smarów plastycznych według ISO 6743-9

Symbol 1 minimalna temperatura pracy		Symbol 2 maksymalna temperatura pracy		Symbol 3 odporność na działanie wody			Symbol 4 zdolność do przenoszenia obciążeń	Konsystencja smaru
oznaczenie	temperatura [°C]	oznaczenie	temperatura [°C]	oznaczenie	środowisko	właściwości przeciwkorozyjne		
A	0	A	60	A	L – brak wilgoci	L*	Symbol A smary, od których nie są wymagane właściwości EP	klasa konsystencji wg NLGI
B	-20	B	90	B	M – stała wilgotność	M*		
C	-30	C	120	C		H – dostęp wody		
D	-40	D	140	D			Symbol B smary, od których są wymagane właściwości E	L*
E	poniżej -40	E	160	E	M – stała wilgotność			
		F	180	F		H*		
		G	powyżej 180	G		L*		
				H	Symbol B smary, od których są wymagane właściwości E		L*	
				I				M*
						H*		

L* – brak właściwości przeciwkorozyjnych

M* – właściwości przeciwkorozyjne w obecności wody destylowanej

H* – właściwości przeciwkorozyjne w obecności wody słonej

Norma DIN 51825 może być również stosowana w odniesieniu do smarów biodegradowalnych – jako kryterium przyjęto stopień degradacji biologicznej określony według DIN 51828-1 i DIN 51828-2. Ta grupa smarów plastycznych, zgodnie z wymaganiami jakościowymi ujętymi w DIN 51825, powinna charakteryzować się biodegradowalnością na poziomie powyżej 80%.

Wymagania jakościowe dla smarów plastycznych przewidziane w normie DIN 51825: 2004 przedstawiono w tabeli 1.5.

Norma ISO 12924:2010

Norma ISO 12924:2010 stanowi międzynarodową normę określającą wymagania jakościowe dla smarów do zastosowań przemysłowych i motoryzacji.

Klasyfikacja smarów jest zgodna z systemem przedstawionym w normie ISO 6743-9, w której poszczególne cechy opisane są odpowiednimi symbolami:

- symbol 1 jest miarą najniższej temperatury stosowania, oznaczenia od A do E;
- symbol 2 jest miarą najwyższej temperatury stosowania, oznaczenia od A do G;
- symbol 3 jest miarą odporności na wodę i właściwości przeciwkorozyjnych, oznaczenia od A do I;
- symbol 4 jest miarą zdolności smaru do zapewnienia właściwego smarowania w warunkach dużych obciążeń, oznaczenia A lub B;
- symbol 5 – klasa konsystencji według NLGI i zdefiniowana przez wyznaczenie penetracji zgodnie z ISO 2137.

Symbol 1 – najniższa temperatura stosowania

Najniższa temperatura stosowania powinna być określona według trzech następujących kryteriów:

- moment obrotowy: rozruchowy i dynamiczny, zgodnie z ASTM D 1478;
- ciśnienie przepływu, zgodnie z DIN 51805;
- penetracja w niskich temperaturach, zgodnie z ISO 13737.

W zależności od przyjętego kryterium symbol 1 uzupełniony jest przyrostkiem w postaci litery w nawiasie:

- (L) w przypadku momentu obrotowego;
- (F) w przypadku ciśnienia przepływu;
- (P) w przypadku penetracji w niskich temperaturach.

Szczegółowe wymagania przedstawiono w tabeli 1.6.

Tabela 1.5. Wymagania jakościowe w stosunku do smarów plastycznych do zastosowań przemysłowych według normy DIN 51825:2004

Smar, oznaczenie	C	D	E	F	G	H	K	M	N	P	R	S	T	U
Oporność na wodę wg DIN 51807-1	0-40 1-40	2-40 3-40	0-40 1-40	2-40 3-40	0-90 1-90	2-90 3-90	0-90 1-90	2-90 2-90						
Maksymalna temperatura pracy [°C]	60	60	80	80	100	100	120	120	140	160	180	200	220	≤240
Temperatura kroplenia, wg DIN ISO 2176 [°C]	>90	>90	>110	>110	>130	>130								
Trwałość eksploatacyjna – aparat FAG FE9, A/1500/6000, wg DIN 51821-1, DIN 51821-2, minimum 100 h w określonej temperaturze [h]			Niewymagane	Niewymagane	Niewymagane		120	120	140	160	180	200	220	Niewymagane
Właściwości niskotemperaturowe [°C]	-60		-50	-40	-30	-20	-10							
– ciśnienie przepływu wg DIN 51805 [hPa]							≤1400							
– moment obrotowy w niskiej temperaturze: • statyczny [mNm] • dynamiczny [mNm]							≤1000 ≤100							

Smear, oznaczenie	C	D	E	F	G	H	K	M	N	P	R	S	T	U
Właściwości przeciwkorozyjne, wg DIN 51802	≤1 Niewymagane													
Oddziaływanie na miedź, wg DIN 51811	≤2 w 60°C	≤2 w 80°C	≤2 w 100°C	Podawać na życzenie										
Zawartość zanieczyszczeń (DIN 51813) powyżej 25 µm [mg/kg]	≤20													
Zawartość wody DIN ISO 3733, DIN 51777-2 [%]	≤3,0			≤0,4										
Wydzielanie oleju, DIN 51817 [%]	Podawać na życzenie													
Olej podstawowy, DIN 51820-1	Podawać na życzenie													
Stopień degradacji biologicznej, DIN 51828-1, DIN 51828-2 [%]	≥80													

Tabela 1.6. ISO 12924:2010 – najniższa temperatura stosowania – symbol 1

Najniższa temperatura stosowania [°C]	Moment rozruchowy [mNm]			Ciśnienie przepływu [hPa]		Penetracja [‰ mm]	
	Wartość	Moment roboczy [mNm]		Wartość	Symbol 1	Wartość	Symbol 1
		Symbol 1	Wartość				
0	≤1000	A (L)	≤100	≤1400	A (F)	≤140	A (P)
-20		B (L)			B (F)	≤120	B (P)
-30		C (L)			C (F)	≤120	C (P)
-40		D (L)			D (F)	≤100	D (P)
<-40		E (L)			E (F)	≤100	E (P)
-	Metoda badania: ASTM D 1478 lub NFT 60-629			Metoda badania: DIN 51805		Metoda badania: ISO 13737	

Symbol 2 – najwyższa temperatura stosowania smaru

Najwyższa temperatura stosowania powinna być określona według następujących kryteriów:

- temperatura kroplenia dla symboli 2A i 2B;
- trwałość eksploatacyjna według DIN 51821 dla symboli od 2C do 2G.

W przypadku smarów o maksymalnej temperaturze stosowania powyżej 120°C trwałość eksploatacyjna łożyska F₅₀ powinna wynosić powyżej 100 godzin.

Szczegółowe wymagania przedstawiono w tabeli 1.7.

Tabela 1.7. ISO 12924:2010 – najwyższa temperatura stosowania – symbol 2

Najwyższa temperatura stosowania [°C]	Symbol 2	Temperatura kroplenia [°C]	Trwałość eksploatacyjna łożyska [h]
60	A	≥90	Nie określa
80	B	≥130	
120	C	Podawać	F ₅₀ > 100 h przy najwyższej temperaturze stosowania

Najwyższa temperatura stosowania [°C]	Symbol 2	Temperatura kroplenia [°C]	Trwałość eksploatacyjna łożyska [h]
140	D	Podawać	F ₅₀ > 100 h przy najwyższej temperaturze stosowania
160	E		
180	F		
>180	G		
–	–	Metody badania: ISO 2176, ISO 6299, IP 396 lub NF T60-627	Metody badania: DIN 51821-1 i DIN 51821-2; badanie z zastosowaniem stanowiska do testowania smarów FAG FE 9, procedura A/1500/6000

Symbol 3 – kontakt z wodą i właściwości przeciwkorozyjne

Symbol 3 jest kombinacją poziomu odporności smaru na kontakt z wodą, określonego przy pomocy badania odporności na wymywanie wodą metodą dynamiczną w łożysku zgodnie z ISO 11009, i ochrony przed korozją wyznaczonej w badaniu właściwości przeciwkorozyjnych metodą statyczną zgodnie z ISO 11007.

Szczegółowe wymagania przedstawiono w tabeli 1.8.

Tabela 1.8. ISO 12924:2010 – kontakt z wodą i właściwości przeciwkorozyjne – symbol 3

Symbol 3	Odporność na wymywanie wodą		Stopień właściwości przeciwkorozyjnych
	Wymagania [% (m/m)]	Temperatura [°C]	
A	Brak wymagań	38	Brak wymagań
B	Brak wymagań	38	Maks. 1–1, woda destylowana
C	Brak wymagań	38	Maks. 2–2, stłona woda ISO 7120

Symbol 3	Odporność na wymywanie wodą		Stopień właściwości przeciwkorozyjnych
	Wymagania [% (m/m)]	Temperatura [°C]	
D	<30	38	Brak wymagań
E	<30	79	Maks. 1–1, woda destylowana
F	<30	79	Maks. 2–2, stłona woda ISO 7120
G	<10	79	Brak wymagań
H	<10	–	Maks. 1–1 woda destylowana
I	<10	–	Maks. 2–2, stłona woda ISO 7120
–	Metoda badania: ISO 11009		Metoda badania: ISO 11007

Symbol 4 – zdolność do smarowania w warunkach dużych obciążeń

Badanie służące do określenia zdolności do smarowania w warunkach dużych obciążeń powinno być prowadzone z zastosowaniem aparatu czterokulowego, biorące pod uwagę jedynie obciążenie zespawania i przyjmujące, że pozytywny wynik badania uzyskano w obecności dodatków EP. Szczegółowe wymagania przedstawiono w tabeli 1.9.

Tabela 1.9. ISO 12924:2010 – zdolność do smarowania w warunkach dużych nacisków – symbol 4

Symbol 4	Obciążenie zespawania, aparat czterokulowy [kg]	Metoda badania
A	Brak wymagań	ASTM D 2596 lub IP 239
B	≥250	

Symbol 5 – klasa konsystencji

Klasa konsystencji powinna być określona poprzez penetrację po ugniataniu według ISO 2137 (tabela 1.10).

Tabela 1.10. Klasa konsystencji według NLGI

Klasa konsystencji NLGI	Penetracja (po 60 cyklach ugniatania przy 5°C) [% mm]	Metoda badania
000	Od 445 do 475	ISO 2137
00	Od 400 do 430	
0	Od 355 do 385	
1	Od 310 do 340	
2	Od 265 do 295	
3	Od 220 do 250	
4	Od 175 do 205	
5	Od 130 do 160	
6	Od 85 do 115	

Norma SS 155470:2003**Lubricants, industrial oil and related products – (Class L)****Specification for family X (Greases)**

SS 155470:2003 jest normą klasyfikacyjną i specyfikacyjną odnoszącą się do szerokiej grupy smarów plastycznych do zastosowań przemysłowych, smarów dla motoryzacji, a także smarów eksploatowanych w gospodarce morskiej.

W normie tej, tak jak w poprzednio omawianych normach, przyjęto system klasyfikacyjny, w którym poszczególnym parametrom eksploatacyjnym, oznaczonym symbolami literowymi, przypisane są odpowiednie do danego zastosowania testy oraz parametry jakościowe.

Klasyfikacja obejmuje następujące parametry: minimalny i maksymalny zakres temperatur pracy, zdolność do ochrony korozyjnej, zdolność do zapewnienia smarowania w warunkach wysokich obciążeń, a także stopień oddziaływania na środowisko naturalne.

W celu ustalenia minimalnej temperatury eksploatacji smaru konieczne jest przeprowadzenie badania momentu obrotowego smaru wg ASTM D 1478. Dla określonej kategorii smaru, oznaczonej symbolem od 1 do 4, norma podaje maksymalne wartości momentu obrotowego w warunkach statycznych i w warunkach dynamicznych. Szczegółowe wymagania przedstawiono w tabeli 1.11.

Tabela 1.11. Norma SS 155470:2003 – minimalna temperatura stosowania – symbol 1

Zakres niskich temperatur [°C]	Moment obrotowy – statyczny/dynamiczny [Nm]	Symbol 1	Metoda badania
Powyżej –10	moment obrotowy rozruchowy – wartość maks.: 1,0 moment obrotowy dynamiczny – wartość maks.: 0,02	1	ASTM D 1478
Od –10 do –20		2	
Od –21 do –30		3	
Poniżej –30		4	

Ustalenie maksymalnej temperatury eksploatacji smaru według normy SS 155470:2003 wymaga pomiaru dwóch parametrów: temperatury kroplenia oraz stabilności koloidalnej smaru, tj. tendencji smaru do separowania oleju.

Norma SS 155470:2003 jako jedyna europejska norma zaleca określenie trwałości struktury koloidalnej smaru w wysokich temperaturach, a także podaje wartości liczbowe przypisane poszczególnym kategoriom.

Szczegółowe wymagania dotyczące parametrów dla określenia maksymalnych temperatur stosowania smarów (symbol 2) przedstawiono w tabelach 1.12a i 1.12b.

Zdolność ochrony korozyjnej smarów określa się z zastosowaniem testu wg ISO 11007. W tym zakresie norma przewiduje trzy symbole klasyfikacyjne, w zależności od spełnienia kryterium braku korozji na elementach badawczych: w warunkach braku dostępu wody, w warunkach prowadzenia testu w obecności wody destylowanej oraz w warunkach kontaktu z wodą słoną lub wodą kwaśną (tabela 1.13).

Tabela 1.12a. Norma SS 155470:2003 – maksymalna temperatura stosowania – symbol 2

Zakres maksymalnych temperatur [°C]	Temperatura kroplenia [°C]	Symbol 2	Metoda badania
<100	130 lub poniżej	1	SS-ISO 2176
100–120	131–170	2	
130–150	171–229	3	
>150	230 lub powyżej	4	

Tabela 1.12b. Norma SS 155470:2003 – maksymalna temperatura stosowania – stabilność koloidalna

Wydzielanie oleju [% (m/m)]	Trwałość struktury	Obniżenie klasy	Metoda badania
<1	Bardzo silna	0	DIN 51817
1–5	Normalna	0	
5–10	Słaba	–1	
>10	Bardzo słaba	–2	

Tabela 1.13. SS 155470:2003 – zdolność smaru do zapewnienia ochrony korozyjnej – symbol 3

Klasa	Wymagania ochrony korozyjnej	Symbol 3	Metoda badania
	Nie wymaga	1	SS-EN ISO 11007
0–0 (3.a)	Ochrona w warunkach kontaktu z wodą	2	
0–0 (3.b, 3.c)	Ochrona w warunkach kontaktu z wodą słoną / kwaśną wodą	3	

Właściwości smarne: przeciwzużyciowe i przeciwzatarciowe określane są z zastosowaniem aparatu czterokulowego wg DIN 51350-4 lub -2 oraz DIN 51350-5 lub -3.

Podobnie jak w przypadku poprzedniej kategorii norma przewiduje trzy symbole klasyfikacyjne. Przypisane symbolom parametry jakościowe przedstawia tabela 1.14.

Tabela 1.14. Norma SS 155470:2003 – właściwości smarne – symbol 4

Obciążenie zespawania [N]	Komentarz	Symbol 4	Metoda badania
<2200 lub zużycie większe niż 0,8 mm przy 400 N	Nie EP	NEP	Test EP DIN 51350-4 lub -2 Test zużyciowy: DIN 51350-5 lub -3
Od 2200 do 5000 i zużycie mniejsze niż 0,8 mm przy 400 N	EP	EP	
>5000 i zużycie mniejsze niż 0,8 mm przy 400 N	Smar przekładniowy	GC	

Norma SS 155470:2003 jako jedyna europejska norma zawiera szczegółowe wymagania dotyczące oddziaływania smarów plastycznych na środowisko naturalne i zdrowie człowieka.

Norma obejmuje trzy grupy smarów plastycznych, oznaczonych symbolami A oraz B i C. Symbole te stanowią podstawę do oznakowania smarów jako produktów akceptowalnych przez środowisko naturalne.

W przypadku smarów przewidzianych do stosowania w motoryzacji wymagania jakościowe określa norma ASTM D 4950:1989 [86]. Obejmuje ona dwie kategorie smarów:

- smary do podwozi samochodowych: smar typu LA (maksymalna temperatura pracy do +70°C) oraz smar typu B (maksymalna temperatura pracy do +130°C);
- smary do łożysk tocznych: smar typu GA (maksymalna temperatura pracy +60°C), smar typu GB (maksymalny zakres temperatur pracy od

–40°C do +120°C) oraz smar typu GC (maksymalny zakres temperatur pracy od –40°C do +120°C).

Wymagania normy ASTM D 4950:1989 dla łożyskowych smarów samochodowych oraz smarów do podwozi samochodowych przedstawiono w tabelach 1.14 i 1.15.

Niezależnie od obowiązujących norm międzynarodowych producenci urządzeń ustanawiają swoje, firmowe specyfikacje jakościowe opracowane do konkretnych zastosowań. Przykładem może być specyfikacja firmy MAN, określająca wymagania jakościowe dla wielofunkcyjnych smarów łożyskowych (tabela 1.17) [87].

Tabela 1.15. Wymagania ASTM D 4950 w stosunku do smarów przeznaczonych do łożysk samochodowych [86]

	Smary do łożysk samochodowych			Metody badań
	GA	GB	GC	
1. Penetracja w temperaturze 25°C, po ugniataniu [0,1 mm]	220–340	220–340	220–340	ASTM D 217
2. Temperatura kroplenia [°C]	>80	>175	>210	ASTM D 566
3. Właściwości niskotemperaturowe: moment obrotowy statyczny [Nm] w temperaturze:	≤15,5 –20	≤15,5 –40		ASTM D 4693
4. Odporność na wymywanie wodą w temperaturze 80°C [%]	–	≤15,0		ASTM D 1264
5. Skłonność do wydzielania oleju [%]	–	≤10	≤6	ASTM D 1712
6. Trwałość smaru w łożysku w temperaturze 160°C [h]	–	≤40	≤80	ASTM D 3527
7. Tendencja do wycieku z piasty [g]	–	≤24	≤10	ASTM D 4290
8. Właściwości przeciwkorozyjne	Brak korozji			

	Smary do łożysk samochodowych			Metody badań
	GA	GB	GC	
9. Właściwości przeciwwzartarciowe: – obciążenie zespawania [daN] – wskaźnik zużycia pod obciążeniem [daN]	– –	≥196 –	≥196 ≥29,4	ASTM D 2596
10. Właściwości przeciwwzyciowe: średnica śladu zużycia pod obciążeniem 39,2 daN w czasie 1 h [mm]	–	≤0,9		ASTM D 2266
11. Oddziaływanie na materiał uszczelniający: – rodzaj elastomeru – dopuszczalna zmiana objętości [%] – dopuszczalna zmiana twardości na duometrze A [punkty]	– – –	NBR-L –5÷+30 +2÷–15		ASTM D 4289

Tabela 1.16. Wymagania ASTM D 4950 w stosunku do smarów przeznaczonych do podwozi samochodowych [86]

	Smary do podwozi samochodowych		Metody badań
	LA	LB	
1. Penetracja w temperaturze 25°C, po ugniataniu [0,1 mm]	220–340	220–340	ASTM D 217
2. Temperatura kroplenia [°C]	>175	>210	ASTM D 566
3. Właściwości niskotemperaturowe: moment obrotowy statyczny w temperaturze –40°C [Nm]	–	≤15,5	ASTM D 4693
4. Skłonność do wydzielania oleju [%]	–	≤10	ASTM D 1712

	Smary do podwozi samochodowych		Metody badań
	LA	LB	
5. Właściwości przeciwkorozyjne		Brak korozji	ASTM D 1743
6. Właściwości przeciwzatarciowe: – obciążenie zespawania [daN] – wskaźnik zużycia pod obciążeniem [daN]	– –	≥196 ≥29,4	ASTM D 2596
7. Właściwości przeciwzużyciowe: średnica śladu zużycia pod obciążeniem 39,2 daN w czasie 1 h [mm]	≤0,9	≤0,6	ASTM D 2266
8. Właściwości przeciwfretinowe, zużycie [mg]	–	≤10	ASTM D 4170
9. Oddziaływanie na materiał uszczelniający: – rodzaj elastomeru – dopuszczalna zmiana objętości [%] – dopuszczalna zmiana twardości na duometrze A [punkty]		CR 0÷30 0÷-10	ASTM D 4289

Tabela 1.17. Specyfikacja MAN 283:2007 dotycząca smarów do zastosowań przemysłowych [87]

Właściwości	Wymagania			Metody badań
Klasa konsystencji według NLGI	00/000	0	2	DIN 51818
Trwałość pracy w łożysku, FAG FE9 Metoda A/1500/6000, 120°C, F50, min. [h]	Nie wymaga się		120	DIN 51821-2
Olej bazowy – lepkość kinematyczna w 40°C, min. [mm ² /s] – lepkość kinematyczna w 100°C, min. [mm ² /s]	40 Podawać	100 Podawać		DIN 51562-1

Właściwości	Wymagania			Metody badań
Zagęszczacz: rodzaj i ilość [g/100 g]	Podawać			–
Temperatura kroplenia, min. [°C]	160	170	180	DIN ISO 2176
Penetracja po ugniataniu [0,1 mm]	400–460	355–385	265–295	DIN ISO 2137
Określenie penetracji stożkiem – różnica penetracji po ugniataniu 5000 i 60 razy [0,1 mm] 10000 i 60 razy [0,1 mm]	20 –	20 –	20 30	DIN ISO 2137
Ciśnienie przepływu w temp. –35°C, maks. [hPa]	80	300	1200	DIN 51805
Zawartość pierwiastków [g/100 g]	Podawać			ICP
Właściwości przeciwkorozyjne – test SKF Emcor (woda destylowana) [stopień] – test SKF Emcor (0,5% NaCl) [stopień]	0/0 maks. 1/1			DIN 51802
Właściwości przeciwkorozyjne na miedzi [stopień korozji w temperaturze]	1 w 100		1 w 120	DIN 51811
Odporność na utlenianie w 100°C, spadek ciśnienia po 100 h, maks. [hPa]	500			DIN 51808
Odporność na wodę, maks.	1–90			DIN 51807-1
Zawartość stałych substancji – powyżej 25 µm, maks. [mg/kg] – metale, maks. [mg/kg]	10 Podawać			DIN 51813
Wydzielanie oleju 7 dni/40°C, maks. [g/kg]	20	7	4N	DIN 51817
Test – maszyna czterokulowa – obciążenia min. – metoda E, średnica, maks. [mm]	2000 1,0		2400 1,0	DIN 51350-4 DIN 51350-5
Stałe substancje smarujące (grafit, MoS ₂)	Niedozwolone			–
Biodegradowalność* po 21 dniach, min. [%]	Podawać		–	OECD 301B

* Tylko dla smarów biodegradowalnych (kod literowy: B).

Literatura

- [1] Landsdown A. R.: *Lubrication. A Practical Guide to Lubricant Selection*. Oxford OX OBW, England, Pergamon Press. Ltd., 1982.
- [2] Boner C. J.: *Modern Lubricating Greases*. England, Scientific Publication Ltd., 1986.
- [3] Neale M. J.: *Lubrication. A Tribology Handbook*. Oxford, Butterworth-Heinemann Ltd., 1993.
- [4] Czarny R.: *Smary plastyczne*. Warszawa, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 2004.
- [5] Płaza S., Margielewski L., Celichowski G.: *Wstęp do tribologii i tribochemia*. Łódź, Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego, 2005.
- [6] Dresel W. J.: *Some aspects of tomorrow's greases*. Journal of The National Lubricating Grease Institute – NLGI Spokesman 1994, vol. 58, s. 17–24.
- [7] FAG Wälzlager: *Schmierung von Wälzlagern*. Publ. Nr 11115. Schweinfurt, 1996.
- [8] FAG Wälzlager: *Kugellager, Rollenlager, Gehäuse, Zubehör*. Katalog WL 41 520 DB, Ausgabe, Mai 1995.
- [9] SKF Katalog Główny. Katalog 3200 P. Reg. 47 3000, 1985.08.
- [10] Zajezierska A.: *Smazowanie łożysk tocznych*. Nafta-Gaz 2009, nr 12, s. 982–992.
- [11] Zajezierska A.: *Łożyskowe smary plastyczne*. Nafta-Gaz 2004, nr 6, s. 311–317.
- [12] Zajezierska A.: *Wielofunkcyjne smary łożyskowe*. Nafta-Gaz 2008, nr 7, s. 462–468.
- [13] Mang T.: *Future Importance of Base Oils in Lubricants*. 12th International Colloquium. Tribology 2000-Plus. Esslingen, January 2000.
- [14] Glenn T. F.: *The Outlook for Group II/II+ and Group III base Oils in the us Grease Market*. NLGI Spokesman 2002, vol. 66, no. 6, s. 14–19.
- [15] Moore L. D.: *PAO-Based Synthetic Lubricants in Industried Applications*. Lubrication Engineering 2003, vol. 59, no. 1, s. 23–30.
- [16] Ryan H. T.: *Use of Group II, Group III Base Stock in Hydraulic and Industrial Application*. Industrial Lubrication and Tribology 1999, vol. 51, no. 6, s. 287–2923.
- [17] Kramer D. C.: *Influence Group II and III Base Oil Composition on VI and Oxidation Stability*. NLGI Spokesman 2000, vol. 63, no. 10, s. 20–39.

-
- [18] Rudnick L. R., Shubkin R. L.: *Synthetic Lubricants and High-Performance Functional Fluids*. Second Edition. New York, Marcel Dekker Inc., 1999.
- [19] Tokarska S., Szpyrka R.: *Produkcja olejów II i III grupy w RN Glimar S.A.* Paliwa, Oleje i Smary w Eksploatacji 2003, nr 109, s. 4–12.
- [20] Ruibin L., Ping W., Fusheng L.: *A Study of composition and Technology of Complex Lithium Grease*. NLGI Spokesman 1998, vol. 62, no. 5, s. 20–26.
- [21] Hissa R.: *A Lithium Complex Grease with an Unusually High Dropping Point*. NLGI Spokesman 1995, vol. 59, no. 1, s. 19–20.
- [22] Coleman R. L., Witte A. C.: *High Dropping Point Grease Thickeners*. NLGI Spokesman 1987, vol. 42, no. 2.
- [23] Wittse A. C., Carley D. A., Coleman R. L., Texaco Inc.: *Method for continuous manufacture of high dropping point lithium complex soap grease*. US Patent 4444669.
- [24] Mertz W. J.: *Investigating the Influence of New Complexing Agents in a Lithium Complex Grease Formulation*. NLGI Spokesman 2002, vol. 66, no. 9.
- [25] Grasshoff H., Maak H.: *Lubricating greases for high operating temperatures*. US Patent 4737299.
- [26] Shen H.: *Fatty Acid Selections in Aluminum Complex Greases*. NLGI Spokesman 2012, vol. 76, no. 3, s. 27–34.
- [27] Deher J. L., Koundakjian T. H., Carter C. F.: *Manufacture and Properties of Aluminum Complex Greases*. NLGI Spokesman 1965, s. 107–113.
- [28] Bailey W. W., McCarty P. R.: *Aluminum Complex Soap Grease Containing Calcium Carbonate*. US Patent 3843528, 1974.
- [29] Kruschwitz H. W.: *The Development of Formulations for Aluminum Complex Thickener Systems*. NLGI Spokesman 1976, s. 51–59.
- [30] Muir R. J.: *High Performance Calcium Sulfonate Complex Lubricating Grease*. NLGI Spokesman 1988, vol. 52, no. 4, s. 140–146.
- [31] Macwood W., Muir R. J.: *Calcium Sulfonate Grease. One Decade Later*. NLGI Spokesman 1999, vol. 63, no. 5, s. 24–37.
- [32] Iwasaki M., Kimura Y., Youda H., Takemura K.: *The Ease Studies of Industrial Applications of Calcium Sulfonate Complex Grease in Japan*. NLGI Spokesman 2009, vol. 73, no.4, s. 22–37.
- [33] Barnes J. F.: *Calcium Sulfonate Grease and Method of Manufacture*. US Patent 5126062, 1992.
- [34] Olson W. D., Muir R. J., Eliades T. I.: *Sulfonate grease improvement*. US Patent 5338467, 1994.
-

- [35] Muir R., Blokhuis W.: *High Performance Calcium Borate Modified Overbased Calcium Sulfonate Complex Grease*. US Patent 4560488, 1985.
- [36] Eliades T. I.: *One-step Process for Preparation of Overbased Calcium Sulfonate Greases and Thickened Compositions*. US Patent 4597880, 1986.
- [37] Mackwood W., Muir R., Dunn W.: *Calcium Sulfonate Complex Grease. The Next Generation Food Machinery Grease*. NLGI Spokesman 2003, vol. 67, no. 2, s. 17–21.
- [38] Denis R., Sivik M.: *Calcium Sulfonate Grease – Making Process*. NLGI Spokesman 2009, vol. 73, no. 5, s. 30–37.
- [39] Zajezierska A., Kowalski P.: *Organiczne zagęszczacze smarów plastycznych*. Nafta-Gaz 1999, nr 12, s. 789–791.
- [40] Nadasdi T.: *Next Generation Long – Life Polyurea Greases*. NLGI Spokesman 2001, vol. 65, no. 8, s. 8–14.
- [41] Loderer D.: *Lifetime Lubrication of Bearings at High Temperatures*. NLGI Spokesman 1999, vol. 63, no. 7, s. 12–15.
- [42] Iwamatsu H., Okamura S.: *The Influence of Diurea Grease Composition on Film Thickness in Rolling EHD Contacts*. NLGI Spokesman 1999, vol. 63, no. 9, s. 30–35.
- [43] Gegner E.: *Erfahrungen mit aschefreien Schmierfetten*. Erdöl und Kohle 1970, Bd. 27, Nr 6, s. 297–300.
- [44] Dreher J., Carter C. F.: *New Polyurea Greases*. NLGI Spokesman 1979, vol. 34, no. 11, s. 390–393.
- [45] Loderer D.: *Lifetime Lubrication of Rolling Bearing Under Extreme Conditions*. NLGI Spokesman 1996, vol. 60, no. 8, s. 8–13.
- [46] Caruso G. P., Shell Oil Company: *Grease compositions*. US Patent 4261844, 1979.
- [47] Armstrong E., Hill M., Mobil Oil Corporation: *Polyurea Thickened Greases*. US Patent 3725279, 1970.
- [48] Vartanian P. F.: *Polyurea Complex Greases. Ten Years Later*. NLGI Spokesman 1985, vol. 49, no. 3, s. 98–102.
- [49] Baum W. M.: *The First Polyurea Thickened Grease Developed Specifically for Railroad Journal Bearings*. NLGI Spokesman 1999, vol. 63, no. 2, s. 8–19.
- [50] Di Sapio A., Gustafson J., Quall G.: *Selection of Grease for Long-Term Performance Testing in Ball Bearings Under Thrust Loads*. Lubrication Engineering 1977, vol. 33, no. 9, s. 481–486.

-
- [51] Okamura S., Toyota M., Komiya H.: *Long Life Urea Grease for High Temperature and Speed Application*. NLGI Spokesman 1992, vol. 56, no. 3, s. 14–19.
- [52] Fessenbecker A., Rosrucker T.: *Polyurea Powder Technology of Greases – Latest Results*. NLGI Spokesman 2005, vol. 69, no. 2, s. 8–14.
- [53] Kröner H., Kleinlein E.: *Forecasting lifetime expectancy of grease-lubricated roller bearings by using FE 9 test equipment*. NLGI Spokesman 1999, vol. 63, no. 3, s. 8–14.
- [54] Zajezierska A.: *Smary polimocznikowe – nowoczesny gatunek smarów do wielofunkcyjnych zastosowań*. Nafta-Gaz 2009, nr 1, s. 44–49.
- [55] Kay J., Panesar R., Turner D. A.: *Micrographic Comparison of Greases: STRAC-TO Contactor Reactor vs. Kettles*. NLGI Spokesman 2004, vol. 68, no. 9, s. 20–32.
- [56] Paszkowski M., Olsztyńska-Janus S.: *Grease thixotropy: evaluation of grease microstructure change due to shear and relaxation*. Industrial Lubrication and Tribology 2014, vol. 66, no. 5.
- [57] Paszkowski M.: *Influence of thickener fraction on the thixotropy of lubricating greases*. Tribology 2007, no. 3, s. 85–96.
- [58] *Product review – Lubricant additives*. Industrial Lubrication and Tribology 1997, vol. 49, no. 1, s. 15–30.
- [59] Reyes-Gavilan J. L., Odoriso P.: *A Review of the Mechanism of Action of Antioxidants, Metal Deactivators and Corrosion Inhibitors*. NLGI Spokesman 2001, vol. 64, no. 11, s. 22–33.
- [60] Roers I., Fessenbecker A.: *A New Additive for the Hydrolytic and Oxidative Stabilization of Ester based Lubricants and Greases*. NLGI Spokesman 1997, vol. 61, no. 3, s. 10–17.
- [61] Baker R., Vaast P.: *Sulfonates as Corrosion Inhibitors in Greases*. NLGI Spokesman 1991, vol. 54, no. 11, s. 465–471.
- [62] Whitehead R., Röhrs I.: *Heavy Metal-Free Additives for Lubricating Greases*. NLGI Spokesman 1993, vol. 57, no. 8, s. 335–341.
- [63] Hunter M. E., Baker R. F.: *Corrosion Rust and Beyond*. NLGI Spokesman 1999, vol. 63, no.1, s. 14–21.
- [64] Hunter M. E., Baker R. F.: *The Effects of Rust Inhibitors on Grease Properties*. NLGI Spokesman 2000, vol. 63, no.12, s. 14–21.
- [65] Fletschinger M., Rohrbach P., Ribeaud M., Bajpai V.: *Non-Depleting Antioxidants for long Term Performance Greases*. NLGI Spokesman 2005, vol. 69, no. 3, s. 21–27.

- [66] Zajezierska A.: *Wpływ chemicznego charakteru inhibitorów korozji na efektywność działania w łożyskowych smarach plastycznych*. Nafta-Gaz 2004, nr 11, s. 593–600.
- [67] Zajezierska A.: *Wpływ komponentów stosowanych w syntezie smarów polimocznikowych na ich właściwości eksploatacyjne*. Przemysł Chemiczny 2014, t. 93, nr 6, s. 901–906.
- [68] PN ISO 2137:2011. *Przetwory naftowe i środki smarowe – Oznaczanie stopniem penetracji smarów plastycznych i petrolatum*.
- [69] PN ISO 2176:2011. *Przetwory naftowe – Smary plastyczne – Oznaczanie temperatury kroplenia*.
- [70] PN-V-04047:2002. *Przetwory naftowe – Badanie wydzielania oleju ze smaru w wysokich temperaturach*.
- [71] DIN 51817:1998. *Determination of oil separation from lubricating grease under static conditions*.
- [72] ASTM D 1742:2006. *Standard Test Method for Oil Separation from Lubricating Grease During Storage*.
- [73] PN-62/C-04 144. *Przetwory naftowe – Oznaczanie stabilności mechanicznej smarów stałych*.
- [74] ASTM D 3336:2010. *Standard Test Method for Life of Lubricating Greases in Ball Bearings at Elevated Temperatures*.
- [75] DIN 51821-1:1988. *Testing of lubricants; test using the FAG roller bearing grease testing apparatus FE9; general working principle*.
- [76] DIN 51821-2:1989. *Testing of lubricants; test using the FAG roller bearing grease testing apparatus FE9; test method A/1500/6000*.
- [77] Zajezierska A.: *Smary łożyskowe – metody oceny trwałości eksploatacyjnej*. Nafta-Gaz 2008, nr 12, s. 924–930.
- [78] TOTAL Polska: *Przemysłowe środki smarowe. Poradnik*. Warszawa 2003.
- [79] <http://fuchs-oil.pl/fileadmin/Fuchs/oferta-pdf/catalog-przemyslowy-2014.pdf>, dostęp: grudzień 2015 r.
- [80] <http://www.shell.pl/products-service/on-the-road/causumer-lubricants-tpkg.html>, dostęp: grudzień 2015 r.
- [81] <http://www.oiltrans.pl/exxonmobil/dopojazdy/smary>, dostęp: grudzień 2015 r.
- [82] PN ISO 6743-9:2009. *Środki smarowe, oleje przemysłowe i produkty podobne (klasa L) – Klasyfikacja – Część 9: Grupa X (smary plastyczne)*.

- [83] DIN 51.825:2004. *Lubricants – Lubricating greases K – Classification and requirements.*
- [84] SS 155470:2003. *Lubricants, industrial oil and related products (class L). Specification for family X (Greases).*
- [85] ISO 12924:2010. *Lubricants, industrial oil and related products (Class L). Specification for family X (Greases).*
- [86] ASTM D 4950:2013. *Standard Classification and Specification for Automotive Service Greases.*
- [87] MAN Nutzfahrzeuge AG. *Work Standard. MAN 283. Multipurpose Grease Li-P. Technical Delivery Specification, 2007.*

Rozdział 2

Biodegradowalne środki smarowe. Europejskie uregulowania prawne

W ostatnich latach obserwuje się wzrost zainteresowania konsumentów rozwojem proekologicznej produkcji środków smarowych. Jednym z instrumentów działania w tym zakresie jest – stosowany od wielu lat w odniesieniu do szerokiej grupy towarów – dobrowolny system znakowania ekologicznego. Aktualnie podstawowym aktem prawnym UE dotyczącym środków smarowych jest Decyzja Komisji (2011/381/UE) z dnia 24 czerwca 2011 r. ustanawiająca kryteria ekologiczne przyznawania oznakowania ekologicznego UE smarom. W myśl powyższych postanowień grupę środków smarowych kwalifikowanych jako „smary” podzielono na pięć kategorii, obejmujących między innymi takie produkty jak płyny hydrauliczne, oleje do pił łańcuchowych, środki antyadhezyjne do betonu, smary stałe, smary do lin, oleje do zastosowań przemysłowych i oleje do przekładni okrętowych. Dla każdej kategorii określono szczegółowe wymagania, umożliwiające dokonanie oceny i weryfikacji poszczególnych kryteriów ekologicznych.

Równoległym opracowanym dokumentem jest Raport Techniczny CEN/TR 16227:2011 „Biośrodkki smarowe – Zalecenia dotyczące technologii i charakterystyki biośrodkków smarowych”. Zawiera on ogólne informacje związane z terminologią biośrodkków smarowych, opis metod badań, wytyczne norm odnoszących się do kryteriów biodegradowalności oraz właściwości funkcjonalnych produktów, kryteria oznakowania ekologicznego UE dla środków smarowych, będące uzupełnieniem kryteriów ekologicznych UE.

Powyższe dokumenty stanowią narzędzie dla rozwoju krajowego systemu zarządzania proekologicznego związanego z ochroną środowiska oraz na potrzeby wprowadzania perspektywicznych rozwiązań technologicznych w gospodarce.

Chapter 2

Biodegradable lubricants. European legal regulations

In recent years, it can be noted the increase in consumer interest in the promotion of the development of eco-production of lubricants. One of the instruments for action in this area is voluntary eco-labeling system which has been used for a number of years with respect to a wide range of goods. Currently the main EU legal act concerning lubricants, is the Commission Decision 2011/381/EU of 24 June 2011, establishing the ecological criteria for the award of the EU Ecolabel to lubricants. In accordance with the foregoing, the product group "lubricants", was divided into five categories, including products like hydraulic fluids, chainsaw oils, concrete release agents, greases, wire rope lubricants, industrial and marine gear oils. For each category, detailed requirements were specified, to permit an assessment and verification of the individual ecological criteria.

Parallel developed document is Technical Report CEN/TR 16227:2011 "Bio-lubricants-Recommendation for terminology and characterization of bio-lubricants and bio-based lubricants". This Report gives general information about bio-lubricants and recommendations for bio-lubricant related terminology, a description of the test methods, recommendations for related standards in the fields of biodegradability and product functionality, the criteria of the EU Ecolabel for lubricants, which complement the EU ecological criteria.

These documents constitute a tool for the development of a national environmental management system, related to the protection of the environment and the introduction of forward-looking technology solutions in ever-wider areas of the economy.

2.1. Decyzja Komisji Europejskiej 2011/381/UE

Głównym celem polityki ekologicznej państw Unii Europejskiej jest stworzenie mechanizmów ekonomicznych i edukacyjnych promujących rozwój proekologicznej produkcji towarów oraz zwiększenie świadomości ekologicznej konsumentów.

Odnosi się to do następujących strategii działania:

- opracowywanie i stosowanie czystych technologii, przyjaznych dla środowiska;
- ograniczenie negatywnego oddziaływania produkcji i konsumpcji na środowisko, klimat, zasoby naturalne i zdrowie;
- promocja wyrobów charakteryzujących się wysokim poziomem efektywności ekologicznej;
- zastępowanie substancji stwarzających zagrożenie substancjami bezpieczniejszymi, jeśli technicznie jest to możliwe.

Instrumentem ochrony środowiska i systemu zarządzania jest oznakowanie ekologiczne, definiowane jako dobrowolne przyznanie przez uprawnione jednostki etykiet środowiskowych. Znakowanie ekologiczne obejmuje zarówno umieszczenie znaku na opakowaniu, jak i działania operacyjne oraz systemowe.

Dobrowolny system europejskiego znakowania ekologicznego funkcjonuje od 1992 r. [1–4]. Od tego czasu liczba produktów ekologicznych systematycznie się powiększa. Największy wzrost odnotowano w 2009 r. [4–6]; dwa lata później, w 2011 r., udzielono już ponad 1300 licencji, a obecnie istnieje ponad 17 000 wyrobów opatrzonych takim znakiem.

W ostatnich latach dostrzeżono wzrost zainteresowania znakowaniem ekologicznym w sektorze środków smarowych, wśród których w 2009 r. najczęściej przyznawano znak Ecolabel olejom hydraulicznym oraz olejom do pił łańcuchowych.

Aktualnie podstawowym, obowiązującym w Polsce, aktem prawnym UE dotyczącym biodegradowalnych środków smarowych jest **Decyzja Komisji (2011/381/UE) z dnia 24 czerwca 2011 r.** ustanawiająca kryteria ekologiczne przyznawania oznakowania ekologicznego UE smarom [7].

Grupę produktów „smary” podzielono na pięć kategorii:

- kategoria 1: obejmuje płyny hydrauliczne i oleje do pił łańcuchowych;
- kategoria 2: obejmuje smary stałe i smary stałe do tulei wału śrubowego;
- kategoria 3: obejmuje oleje do pił łańcuchowych, środki antyadhezyjne do betonu, smary do lin stalowych, oleje do tulei wału śrubowego oraz inne smary podlegające całkowitemu zużyciu;

- kategoria 4: obejmuje oleje do dwusuwów;
- kategoria 5: obejmuje oleje przemysłowe i oleje do przekładni zębatych okrętowych.

Dla grupy smarów oznaczonej symbolem 027 określono szczegółowe wymagania w zakresie oceny i weryfikacji w ramach poniższych kryteriów ekologicznych, które stosuje się:

- do używanego smaru, w przypadku kryteriów 1a), 6 oraz 7;
- do każdej określonej substancji celowo dodanej lub wytworzonej powyżej 0,010% (*m/m*), w przypadku kryteriów 1b) oraz 2;
- do każdej określonej substancji celowo dodanej lub wytworzonej powyżej 0,10% (*m/m*), w przypadku kryteriów 3, 4 oraz 5.

Kryterium 1: Substancje i mieszaniny wyłączone bądź ograniczone

Dzieli się na dwa kryteria: 1a) oraz 1b).

Kryterium 1a) dotyczy ograniczenia zużycia substancji i mieszanin szkodliwych dla środowiska naturalnego i zdrowia.

Kryterium 1b) dotyczy ograniczenia substancji zawartych w mieszaninie w stężeniu powyżej 0,010% (*m/m*) wzbudzających szczególne obawy uwzględnione w wykazie substancji, o których mowa w art. 59 rozporządzenia 1907/2006 [8, 9]. Wymagania kryterium 1 przedstawiono w tabeli 2.1.

Kryterium 2: Wyłączenie szczególnych substancji

Nie dopuszcza ono do stosowania substancji w ilościach przekraczających 0,010% (*m/m*). Substancjami, które podlegają niniejszemu kryterium, są:

- substancje znajdujące się w unijnym wykazie priorytetowych substancji w dziedzinie polityki wodnej, zamieszczonym w załączniku X do dyrektywy 2000/60/WE [10] zmienionej decyzją 2455/2001/WE [11], a także na liście substancji chemicznych OSPAR (*OSPAR – Convention for the Protection of the Marine Environment of the North-East Atlantic*) [12];
- związki organiczne fluorowców;
- związki azotynów;
- metale lub związki metali, z wyjątkiem: sodu, potasu, magnezu i wapnia (dla zagęszczaczy mogą być stosowane związki litu i/lub glinu do stężeń

ograniczonych przez inne kryteria, o których mowa w załączniku do decyzji 2011/381/EU [7].

Wnioskodawca powinien dostarczyć podpisaną deklarację zgodności o spełnieniu wymagań kryterium 2.

Kryterium 3: Dodatkowe wymagania dotyczące toksyczności dla organizmów wodnych

Zgodnie z tym kryterium określono dopuszczalne limity zawartości substancji toksycznych dla smaru i jego głównych składników lub dla każdej określonej substancji o stężeniu powyżej 0,10% (*m/m*). Przedstawiono to w tabeli 2.2.

Kryterium 4: Potencjał biodegradowalności i bioakumulacji

Kryterium to ustala dopuszczalne poziomy biodegradacji i bioakumulacji dla substancji zawartych w smarze w ilościach powyżej 0,10% (*m/m*) (tabela 2.3). Smar nie może zawierać substancji, które nie ulegają biodegradacji, lecz bioakumulacji. Dopuszcza się jednak możliwość, by smar mógł zawierać jedną lub więcej substancji ulegających biodegradacji w pewnym stopniu, a także potencjalnie lub rzeczywiście ulegających bioakumulacji do łącznego stężenia masowego nieprzekraczającego 0,5% (*m/m*). W celu potwierdzenia zgodności z kryteriami 3 i 4 wnioskodawca dostarcza sprawozdania z badań o wysokiej jakości lub dane literaturowe zawierające badania zgodne z dopuszczalnymi protokołami i zasadami dobrej praktyki laboratoryjnej.

Kryterium 5: Surowce odnawialne (RRM)

Zgodnie z tym kryterium określono minimalną zawartość węgla pochodzącego z surowców odnawialnych w gotowym produkcie. Wartość ta wynosi od 45% do 70% (*m/m*) (tabela 2.4).

Kryterium 6: Minimalne parametry techniczne

Dla poszczególnych kategorii produktów „smary” określono wymagania techniczne (tabela 2.5), które muszą zostać spełnione zgodnie z przywołanymi normami i/lub dokumentami normatywnymi.

Kryterium 7: Informacje umieszczane na oznakowaniu ekologicznym

W kryterium tym podano zasady umieszczania logo na produktach.

Tabela 2.1. Wymagania dotyczące substancji i mieszanin wyłączonych bądź ograniczonych, zgodnie z kryterium 1 [7]

Kryterium 1 Substancje i mieszaniny niebezpieczne	Kategoria 1	Kategoria 2	Kategoria 3	Kategoria 4	Kategoria 5
<p>Kryterium 1a)</p> <p>Zwroty określające zagrożenie lub zwroty R, wskazujące na zagrożenie dla środowiska i zdrowia człowieka</p>	<p>Produkt ani żadna jego część nie może zawierać substancji, o których mowa w niniejszym kryterium.</p> <p>Substancje lub mieszaniny, których cechy zmieniają się po przetworzeniu w taki sposób, że określone zagrożenie już nie występuje, są wyłączone z powyższego wymagania.</p>				
<p>Wnioskodawca dostarcza deklarację zgodności wraz dokładnym wykazem składników oraz odnośnymi kartami charakterystyk (zgodnie z załącznikiem II rozporządzenia REACH)</p>					
<p>Odstępstwo od kryterium 1a)</p>	Brak	Brak	Brak	Brak	Brak
<p>związane ze smarem w czasie stosowania</p>	<p>Najniższy limit klasyfikacyjny w rozporządzeniu Nr 1272/2008 [13] lub w dyrektywie 1999/45 WE [14]</p>				
<p>Kryterium 1b)</p> <p>Substancje określone jako wzbudzające szczególne obawy, umieszczone na liście kandydackiej zgodnie z art. 59 rozp. nr 1907/2006/WE [8]</p>	<0,010% (m/m)	<0,010% (m/m)	<0,010% (m/m)	<0,010% (m/m)	<0,010% (m/m)
<p>Stężenia graniczne ustala się w kartach charakterystyki, zgodnie z art. 3.2.1 lit. C) załącznika II rozporządzenia UE nr 453/2010 [9]</p>					

Tabela 2.2. Wymagania w zakresie toksyczności dla organizmów wodnych, zgodnie z kryterium 3

Toksyczność dla środowiska wodnego		Łączne stężenie masowe [% (m/m)] substancji występujących w danej kategorii:				
		Kategoria 1	Kategoria 2	Kategoria 3	Kategoria 4	Kategoria 5
Nietoksyczne (D)	Ostra toksyczność >100 mg/l lub NOEC >10 mg/l	Nieograniczone				
Szkodliwe (E)	10 mg/l < ostra toksyczność ≤100 mg/l lub 1 mg/l < NOEC ≤10 mg/l	≤20	≤25	≤5	≤25	≤20
Toksyczne (F)	1 mg/l < ostra toksyczność ≤10 mg/l lub 0,1 mg/l < NOEC ≤1 mg/l	≤5	≤1	≤0,5	≤1	≤5
Bardzo toksyczne (G)	Ostra toksyczność ≤1 mg/l lub NOEC ≤0,1 mg/l	≤1M*	≤0,1M*	≤0,1M*	≤0,1M*	≤0,1M*

*M – mnożnik wynoszący 10 dla substancji, które są bardzo toksyczne dla środowiska wodnego, zgodnie z tabelą dyrektywy 2006/8/WE [15]

Tabela 2.3. Wymagania dotyczące potencjału biodegradacji i bioakumulacji dla poszczególnych kategorii produktów

Biodegradacja i bioakumulacja	Łączne stężenie masowe [% (m/m)] substancji występujących w:				
	Kategoria 1	Kategoria 2	Kategoria 3	Kategoria 4	Kategoria 5
Ulegające całkowitej biodegradacji tlenowej (A)	>90	>75	>90	>75	>90
Ulegające potencjalnej biodegradacji tlenowej (B)	≤5	≤25	≤5	≤20	≤5
Nieulegające biodegradacji ani bioakumulacji (C)	≤5	≤10	≤5	≤10	≤5
Nieulegające biodegradacji oraz ulegające bioakumulacji (X)	≤0,1	≤0,1	≤0,1	≤0,1	≤0,1

Tabela 2.4. Zawartość surowca odnawialnego dla poszczególnych kategorii produktów

	Kategoria 1	Kategoria 2	Kategoria 3	Kategoria 4	Kategoria 5
Zawartość węgla pochodzącego z surowców odnawialnych łączne stężenie masowe [% (m/m)]	≥50	≥45	≥70	≥50	≥50

Tabela 2.5. Minimalne parametry techniczne dla poszczególnych kategorii produktów

	Kategoria 1	Kategoria 2	Kategoria 3	Kategoria 4	Kategoria 5
Parametry techniczne	ISO 1538, tabele 2–5 (podawać rodzaj elastomeru)	Odpowiednie do danego zastosowania	RAL-UZ 48	NMMA TC-W3 (oleje do dwusuwów do zastosowań na morzu) ISO 13738:2000 (oleje do dwusuwów do zastosowań na lądzie)	DIN 51517 (dostawca wskazuje na karcie produktu, którą sekcję 1, 2 lub 3 wybrano)

2.2. Raport Techniczny CEN/TR 16227:2011

Równoległe opracowanym dokumentem jest Raport Techniczny CEN/TR 16227:2011 [16] *Biośrodki smarowe – Wytyczne dotyczące terminologii i charakterystyki biośrodków smarowych i biobazowych środków smarowych (Liquid petroleum products – Bio-Lubricants – Recommendation for terminology and characterisation of bio-lubricants and bio-based lubricants)*.

Raport zawiera informacje ogólne związane z terminologią biośrodków smarowych, opis metod badań ich właściwości, wytyczne odnośnych norm w obszarze biodegradowalności oraz właściwości funkcjonalnych produktów, a także kryteria oznakowania ekologicznego UE dla środków smarowych stanowiące uzupełnienie kryteriów ekologicznych UE.

Raport wprowadza także ujednolicony system terminologii dotyczącej „zgodności środowiskowej”, tj. pojęcia: przyjazny dla środowiska, zgodny ze środowiskiem, akceptowalny przez środowisko, dostosowany do środowiska (kryteria podmiotowości) oraz terminologię związaną z kryterium podmiotowości, czyli: biodegradowalność, wykorzystanie surowców odnawialnych, rozpuszczalność w wodzie, zanieczyszczenia wody, ekotoksyczność i bezpieczeństwo fizjologiczne, właściwości użytkowe, zgodność z wymaganiami, częstotliwość wymiany, poprawa wydajności, zmniejszenie zużycia energii, redukcja emisji podczas stosowania, przyznanie oznakowania ekologicznego UE (EEL). Ponadto bierze się pod uwagę kryterium oceny cyklu życia (LCA).

Minimalne wymagania odnoszące się do „biośrodków smarowych” i „środków smarowych opartych na bio” powinny zawierać następujące parametry:

- **odnawialność:**
 - » zawartość surowca odnawialnego wynosząca 25%, zgodnie z ASTM D 6866 (analiza radiowęglowa) [17] lub równoważną wersją CEN;
- **biodegradowalność:**
 - » $\geq 60\%$, zgodnie z OECD 301 B, C, D lub F (lub metoda równoważna według ISO lub EN) dla olejów;
 - » $\geq 50\%$, zgodnie z OECD 301 B, C, D lub F (lub metoda równoważna według ISO lub EN) dla smarów;
- **toksyczność:**
 - » nieznakowane jako „niebezpieczny dla środowiska” (symbol N według dyrektywy CLP 1272/2008/WE [18] *Klasyfikacja, oznakowanie i pakowanie*); można to sprawdzić w odniesieniu do w pełni wytworzonego produktu metodą według OECD 201/202/203 [17] EC_{50} , LC_{50} , IC_{50} > 100 mg/l;

- **właściwości użytkowe:**

- » „odpowiedni do danego celu” lub „odpowiedni do użycia”; zarówno producent środka smarowego, jak i klient wykorzystujący produkt powinni upewnić się, że rekomendowany środek smarowy jest odpowiedni do konkretnego zastosowania.

Jakikolwiek środek smarowy, według obecnych kryteriów oznakowania ekologicznego UE dla środków smarowych (2005/360 WE [19]), jest „biośrodkiem smarowym”, zgodnie z definicją.

W Raporcie Technicznym CEN/TR 16227:2011 przedstawiono następnie charakterystykę najczęściej stosowanych komponentów biośrodków smarowych. W grupie olejów bazowych (podstawowych) wymienia się:

- oleje estrowe pochodzenie naturalnego (oleje roślinne);
- syntetyczne oleje estrowe;
- wyselekcjonowane syntetyczne oleje węglowodorowe (głównie polialfaolefinowe o niskiej lepkości);
- oleje polialkilenoglikolowe (PAG).

Funkcjonalne właściwości środków smarowych modyfikowane są poprzez zastosowanie zróżnicowanej grupy dodatków, tj. głównie inhibitorów utlenienia, inhibitorów korozji, dodatków przeciwzużyciowych i przeciwzatarciowych, deaktywatorów metali, modyfikatorów tarcia, dodatków adhezyjnych. Dodatki te, stosowane w konwencjonalnych środkach smarowych, mogą również znaleźć się w biośrodkach smarowych, pod warunkiem spełnienia wymagań związanych z ochroną środowiska.

W kolejnym rozdziale Raportu Technicznego CEN/TR 16227:2011 przedstawiono harmonogram i zakres wymaganych działań normalizacyjnych. Wymienione zostały zalecane metody badań przewidziane dla nierozpuszczalnych w wodzie biodegradowalnych środków smarowych (tabela 2.3) oraz najważniejsze procedury badawcze do oceny ekotoksyczności, stosowane zwłaszcza w systemie znaków ekologicznych (tabela 2.6).

W raporcie przedstawiono również propozycję kierunków zastosowania biodegradowalnych środków smarowych w różnych dziedzinach gospodarki.

Przyjęty ogólnie system klasyfikacji środków smarowych, olejów i produktów podobnych według normy ISO 6743 [23] – definiuje 18 grup produktów, obejmujących następujące obszary zastosowania: oleje do zastosowań przemysłowych, środki do obróbki metali, grupę produktów wykorzystywanych w motoryzacji oraz smary plastyczne. Z danych przedstawionych w Raporcie CEN/TR 16227:2011 wynika, że w większości wymienionych

zastosowań konwencjonalne środki smarowe mogą być zastąpione przez „biośrodki” już istniejące lub przewidziane i możliwe do wykorzystania.

Tabela 2.6. Metody badań biodegradacji nierozpuszczalnych w wodzie środków smarowych

Metoda badania	Opis – odniesienie do innych metod
OECD 301 B [18]	„Zmodyfikowany test Sturma”. Rozkład tlenowy, ostateczna biodegradacja
OECD 301 C [18]	„Zmodyfikowany test MITI”. Rozkład tlenowy, pomiar zużycia O ₂ dla lotnych składników
OECD 301 D [18]	„Test zamkniętej butelki”. Rozkład tlenowy preferowany dla produktów rozpuszczalnych w wodzie, ale także stosowany w przypadku substancji nierozpuszczalnych
OECD 301 F [18]	„Respirometria manometryczna”. Dla substancji rozpuszczalnych i nierozpuszczalnych w wodzie
Test BODIS ISO 10708 [20]	Dwufazowy test zamkniętej butelki, podobny do OECD 301 D
ISO 14593 [21]	Oznaczenie gazowego CO ₂ nad roztworem

Tabela 2.7. Metody badań stosowane w systemie znakowania ekologicznego

Metoda badania	Opis
EN 8192 ISO [22]	Test bakterii. Określa toksyczność ostrą poprzez ocenę wpływu inhibitowania zużycia tlenu. Wyniki badania – określenie wartości EC ₅₀
OECD 201 [18]	Test toksyczności alg. Metoda stosowana w systemach wodnych (pomiar fluorescencji chlorofilu i oznaczenie wartości EC ₁₀ i EC ₅₀)
OECD 202 [18]	Badanie małych organizmów: „ <i>Daphnia test</i> ”. Metoda stosowana w systemach wodnych. Wyniki badań – określenie wartości EC ₁₀ , EC ₂₀ i EC ₅₀

Metoda badania	Opis
OECD 203 [18]	Badanie toksyczności dla ryb. Badanie prowadzone na Goldorfe (<i>Leuciscusidus</i>). Wyniki badań – określenie wartości EC ₀ , EC ₅₀ i EC ₁₀₀
OECD 204 [18]	Badanie toksyczności dla ryb. Metoda jest włączona do ekoetykietowania „Blue Angel”. Możliwość zanieczyszczenia środowisk lądowych, np. gleby lub roślin, ocenia się przy zastosowaniu metody wzrostu roślinności, zgodnie z wytycznymi OECD 208

W zakresie surowców odnawialnych (RRM) raport odwołuje się do dokumentu normalizacyjnego CEN/NT 343 *Paliwa stałe z odpadów. Prace nad określeniem zawartości biomasy w takich produktach* (EN 15440) [24]. W USA zagadnienia te regulowane są normami ASTM D 6852 [25], ASTM D 7075 [26], ASTM D 7026 [27] oraz ASTM D 6866 [17]. Norma ASTM D 6866 zalecana jest jako jedyna procedura badawcza umożliwiająca jednoznaczne określenie odnawialnego surowca w danym produkcie, która opiera się na oznaczeniu radioaktywnego izotopu C¹⁴ występującego w materiale.

W Europie, oprócz wymienionych, europejskich regulacji prawnych, wynikających z prac Komisji Europejskiej M/430 oraz Komitetu Technicznego CEN/TC, stosowane są lokalne, krajowe dokumenty normalizacyjne odnoszące się do zagadnień ekologicznych związanych z wykorzystaniem środków smarowych.

Takim przykładem jest norma szwedzka **SS 155470:2003** *Lubricants, industrial oil and related products – (Class L) – Specifications for family X (Greases)* [28], która obejmuje system klasyfikacji smarów plastycznych do zastosowań przemysłowych i motoryzacji, wymagania jakościowe, a także – jako jedyna w Europie – wymagania ekologiczne, w tym oddziaływanie smarów na środowisko oraz zdrowie człowieka.

Norma obejmuje trzy grupy smarów plastycznych, oznaczonych symbolami A oraz B i C. Symbole te stanowią podstawę do oznakowania smarów jako produktów akceptowalnych przez środowisko naturalne.

Klasa A odnosi się do produktów o niskiej zawartości substancji niebezpiecznych zarówno dla zdrowia człowieka, jak i dla środowiska naturalnego. Od produktów tej klasy wymagany jest również wysoki stopień degradacji biologicznej, a także zawartość w składzie smaru komponentów odnawialnych.

Akceptowane przez środowisko produkty oznaczone jako B i C mają wymaganie niskiej zawartości substancji niebezpiecznych dla zdrowia.

Wymagania odnośnie do produktów kwalifikowanych jako B w zakresie koncentracji substancji niebezpiecznych oraz stopnia degradacji biologicznej są bardziej restrykcyjne w porównaniu z wymaganiami przewidzianymi w stosunku do produktów klasy C.

Norma przyjmuje następujące kryteria ekologiczne dla poszczególnych klas smarów (A, B, C):

- właściwości wpływające na zdrowie;
- toksyczność względem wód;
- podatność na rozkład biologiczny;
- źródła odnawialne.

Właściwości wpływające na zdrowie

W przypadku smarów klasy A – całkowita zawartość jednej lub więcej substancji chemicznych o właściwościach powodujących uczulenie, rakotwórczych, mutagennych lub toksycznych dla reprodukcji nie powinna być $\geq 0,01\%$. W odniesieniu do smarów klas B i C całkowita zawartość jednej lub więcej substancji chemicznych o właściwościach powodujących uczulenie nie powinna być $\geq 1\%$.

Toksyczność względem wody

Jeśli produkt jest określony jako należący do środowiskowo przystosowanej klasy A, to każda pojedyncza substancja chemiczna powinna mieć wartość EC50/LC50/IC50 toksyczności względem wody > 10 mg/l. Dopuszczalna maksymalna zawartość jednej lub więcej substancji chemicznych o wartości EC50/LC50/IC50 w przedziale od > 10 mg/l do ≤ 100 mg/l powinna być $\leq 5\%$.

Jeśli produkt jest określony jako należący do środowiskowo przystosowanej klasy B lub klasy C, to każda pojedyncza substancja chemiczna powinna mieć wartość EC50/LC50/IC50 > 1 mg/l. Dopuszczalna maksymalna zawartość jednej lub więcej substancji chemicznych o wartości EC50/LC50/IC50 w przedziale od > 1 mg/l do ≤ 10 mg/l powinna być $\leq 1\%$. Dopuszczalna maksymalna zawartość jednej lub więcej substancji chemicznych o wartości EC50/LC50/IC50 w przedziale > 10 mg/l do ≤ 100 mg/l powinna być $\leq 10\%$.

Podatność na rozkład biologiczny

Jeśli produkt jest określony jako należący do klasy A, to dopuszcza się maksymalną zawartość masową $\leq 5\%$ jednej lub więcej substancji o podatności na rozkład biologiczny $\leq 60\%$ w ciągu 28 dni w przypadku substancji o rozpuszczalności w wodzie ≤ 100 mg/l oraz $\leq 70\%$ w ciągu 28 dni w przypadku substancji o rozpuszczalności w wodzie > 100 mg/l.

Źródła odnawialne

Jeśli produkt jest określony jako należący do klasy A, to >65% masowego udziału w produkcie powinno pochodzić ze źródeł odnawialnych. W przypadku produktu klasy B – ze źródeł odnawialnych powinno pochodzić >45% masowego udziału w produkcie. Żadna część produktu klasy C nie musi pochodzić ze źródeł odnawialnych.

Wymagania ekologiczne według normy SS 155470:2003 dla biosmarów klas A, B i C przedstawiono w tabeli 2.8.

Tabela 2.8. Wymagania ekologiczne według normy SS 155470:2003 dla biosmarów klas A, B i C

	Smar klasy A	Smar klasy B	Smar klasy C
Właściwości wpływające na zdrowie:			
– zawartość substancji o właściwościach uczulających, rakotwórczych lub toksycznych	≥0,01%	–	–
– zawartość substancji o właściwościach uczulających	–	≥1%	≥1%
Toksyczność względem wody:			
– wartość EC50/LC50/IC50 dla każdej pojedynczej substancji	>10 mg/l	>1 mg/l	–
– dopuszczalna maksymalna zawartość jednej lub więcej substancji o wartości EC50/LC50/IC50 w produkcie od >10 mg/l do ≤100 mg/l	≤5%	–	–
– dopuszczalna maksymalna zawartość jednej lub więcej substancji o wartości EC50/LC50/IC50 w produkcie od >1 mg/l do ≤10 mg/l	–	≤1%	≤1%
– dopuszczalna maksymalna zawartość jednej lub więcej substancji o wartości EC50/LC50/IC50 w produkcie od >10 mg/l do 100 mg/l	–	≤10%	≤10%

	Smar klasy A	Smar klasy B	Smar klasy C
Podatność na rozkład biologiczny			
– maksymalna zawartość jednej lub więcej substancji o podatności na rozkład biologiczny $\leq 60\%$ w ciągu 28 dni (rozpuszczalność w wodzie ≤ 100 mg/l)	$\leq 5\%$	$\leq 10\%$	$\leq 10\%$
– maksymalna zawartość jednej lub więcej substancji o podatności na rozkład biologiczny $\leq 70\%$ w ciągu 28 dni (rozpuszczalność w wodzie > 100 mg/l)	$\leq 5\%$	$\leq 10\%$	$\leq 10\%$
Źródła odnawialne			
– udział w produkcji substancji pochodzących ze źródeł odnawialnych	$> 65\%$	$> 45\%$	–

Literatura

- [1] Council Regulation (EEC) No 880/92 of 23 March 1992 on a community eco-label award scheme. OJ 1992 L 99/1.
- [2] Rozporządzenie (WE) nr 1980/2000 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 17 lipca 2000 r. w sprawie zrewidowanego programu przyznawania wspólnotowego oznakowania ekologicznego.
- [3] Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) 66/2010 z dnia 25 listopada 2009 r. w sprawie oznakowania ekologicznego UE.
- [4] Jabłońska M.: *Środki smarowe – znakowanie ekologiczne*. Nafta-Gaz 2012, nr 10, s. 721–731.
- [5] Kornenberg J., Bergier T.: *Wyzwania zrównoważonego rozwoju w Polsce*. Kraków 2010, ISBN 978-83-62168-00-2, s. 176–199.

-
- [6] Ojen C., Krop H.: *Highlights on Biolubricants in the Netherlands and EU*. Workshop: Cleaner Production as a tool for Higher Competitiveness for SME – an Eco-efficient Way to Material and Energy Savings, Brno, 6 October 2010.
- [7] Decyzja Komisji 2011/381/UE z dnia 24 czerwca 2011 r. ustanawiająca kryteria ekologiczne przyznawania oznakowania ekologicznego UE smarem.
- [8] Rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18 grudnia 2006 r. w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH), utworzenia Europejskiej Agencji Chemikaliów, zmieniające dyrektywę 1999/93 i rozporządzenie Komisji (WE) nr 1488/94, jak również dyrektywę Rady 76/769/EWG i dyrektywy Komisji 91/1555/EWG, 93/67/EWG, 93-105-WE i 2000-2-WE.
- [9] Rozporządzenie Komisji (WE) nr 453/2010 z dnia 20 maja 2010 r. zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH).
- [10] Dyrektywa 2000/60/WE z dnia 23 października 2000 r. ustanawiająca ramy wspólnotowego działania w dziedzinie polityki wodnej, zmieniona decyzją 2455/2001/WE.
- [11] Decyzja nr 2455/2001/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 20 listopada 2001 r. ustanawiająca wykaz priorytetowych substancji w dziedzinie polityki wodnej oraz zmieniająca dyrektywę 2000/60/WE (Dz.U. L331 z 15.12.2001 r.).
- [12] Konwencja o ochronie środowiska morskiego obszaru Północno-Wschodniego Atlantyku (konwencja OSPAR).
- [13] Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labeling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006, OJ EU 2008, No L353, s. 1–1355.
- [14] Dyrektywa 1999/45/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 31 maja 1999 r. w sprawie zbliżenia przepisów ustawowych, wykonawczych i administracyjnych Państw Członkowskich odnoszących się do klasyfikacji, pakowania i etykietowania preparatów niebezpiecznych.

- [15] Dyrektywa Komisji 2008/8/WE z dnia 23 stycznia 2006 r. zmieniająca w celu dostosowania do postępu technicznego, załączniki II, III i V do dyrektywy 1999/45/WE Parlamentu Europejskiego i Rady odnoszącej się do zbliżenia przepisów ustawowych, wykonawczych i administracyjnych Państw Członkowskich odnoszących się do klasyfikacji, pakowania i etykietowania preparatów niebezpiecznych.
- [16] Raport Techniczny CEN/TR 16227:2011. *Ciekłe produkty naftowe – Biośrodki smarowe – Wytyczne dotyczące terminologii i charakterystyki biośrodków smarowych i biobazowych środków smarowych.*
- [17] ASTM D 6866-12. *Standard Test Methods for Determining the Biobased Content of Solid, Liquid, and Gaseous Samples Using Radiocarbon Analysis.*
- [18] *OECD Guidelines for the Testing of Chemicals*, www.oecd.org, dostęp: grudzień 2015 r.
- [19] Commission Decision 2005/360/EC of 26 April 2005 establishing ecological criteria and the related assessment and verification requirements for the award of the Community eco-label to lubricants. OJ EU 2007, No. L 131, s. 27.
- [20] ISO 10708. *Water quality – Evaluation in an aqueous medium of the ultimate aerobic biodegradability of organic compounds – Determination of biochemical oxygen demand in a two-phase closed bottle test.*
- [21] EN ISO 14593. *Water quality – Evaluation of ultimate aerobic biodegradability of organic compounds in aqueous medium – Method by analysis of inorganic carbon in sealed vessels (CO₂ headspace test) (ISO 14593:1999).*
- [22] EN ISO 8192. *Water quality – Test for inhibition of oxygen consumption by activated sludge for carbonaceous and ammonium oxidation (ISO 8192:2007).*
- [23] ISO 6743/99. *Lubricants, industrial oils and related products (class L) – Classification.*
- [24] CEN/NT 343. *Paliwa stałe z odpadów. Prace nad określeniem zawartości biomasy w takich produktach. (EN 15440:2011. Solid recovered fuels – Method for the determination of biomass content).*
- [25] ASTM D 6852. *Standard Guide for Determination of Biobased Content, Resources Consumption and Environmental Profile of Materials and Products.*

- [26] ASTM D 7075. *Standard Practice for Evaluating and Reporting Environmental Performance of Biobased Products.*
- [27] ASTM D 7026. *Standard Guide for Sampling and Reporting of Results for Determination of Biobased Content of Materials via Carbon Isotope Analysis.*
- [28] Svensk Standard SS 155470:2003. *Lubricants, industrial oil and related products – (Class L).*

Rozdział 3

Komponenty stosowane do produkcji biodegradowalnych środków smarowych

Ustawodawstwo europejskie dotyczące biodegradowalnych środków smarowych w większości parametrów oparte jest na niemieckiej regulacji ekooznakowania „Błękitny Anioł”. Kryteria ekologiczne określone przez Niemiecki Instytut Zarządzania Jakością i Etykietowania (RAL) obejmują: kryteria ogólne (usunięcie lub obniżenie zawartości substancji szkodliwych), kryteria ekologiczne (podatność na rozkład biologiczny olejów podstawowych oraz określenie szkodliwości oddziaływania na środowisko naturalne stosowanych dodatków uszlachetniających), kryteria decydujące o możliwości stosowania (wymogi dotyczące bezpiecznego stosowania) oraz utylizacji (kodowanie odpadów według skatalogowanych typów odpadów).

Opracowane kryteria zawierają również szczegółowe kryteria, wykluczające stosowanie substancji w charakterze komponentów biodegradowalnych środków smarowych. Dotyczy to między innymi produktów sklasyfikowanych w WGK (klasa zagrożenia dla wód) jako klasa 2 lub 3, halogenowych związków organicznych, związków mutagennych, rakotwórczych, reprotoksycznych.

W rozdziale 3 przedstawiono i omówiono grupę związków spełniających kryteria europejskiego ustawodawstwa, obejmującą oleje podstawowe, inhibitory utleniania i korozji, dodatki smarne oraz związki stosowane w charakterze zagęszczaczy smarów plastycznych.

Przedstawiony materiał może stanowić skuteczne narzędzie przy wprowadzaniu nowych technologii i modyfikowaniu składu substancji smarowych charakteryzujących się właściwościami ekotoksykologicznymi i zmniejszającymi negatywne oddziaływanie na środowisko naturalne.

Chapter 3

The components used for the manufacture of biodegradable lubricants

European legislation on biodegradable lubricants in most of the parameters is based on the German regulation of ecolabelling “Blue Angel”. The ecological criteria, as defined by the German institute for quality assurance and labelling (RAL) include: the general criteria (removal or reduction of harmful substances), ecological criteria (the biodegradation of base oils and the environmental impact assessment of used additives), the criteria for the applicability (requirements for safe use), and disposal (waste encoding according to the indexed waste types).

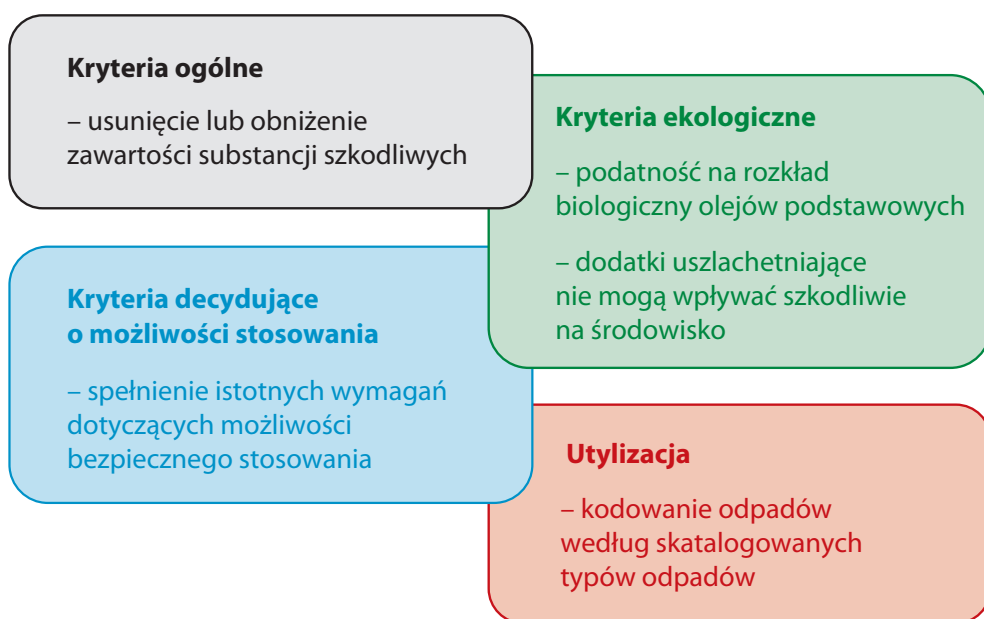
Developed criteria include also specific criteria for exclusion the use of some substances as components of biodegradable lubricants, among other things, products classified in the WKG (water hazard classes) as the class 2 or 3, organic halogen compounds, carcinogenic, mutagenic and reprotoxic substances.

The chapter presents and describes a group of compounds that meet the criteria of the European legislation, including basic oils, oxidation and corrosion inhibitors, lubricant additives and compounds used as thickeners ingreases.

Presented material can be useful and effective tool in the implementation of new technologies and modifying the composition of lubricating substances with ecotoxicological properties and reducing negative impact on the environment.

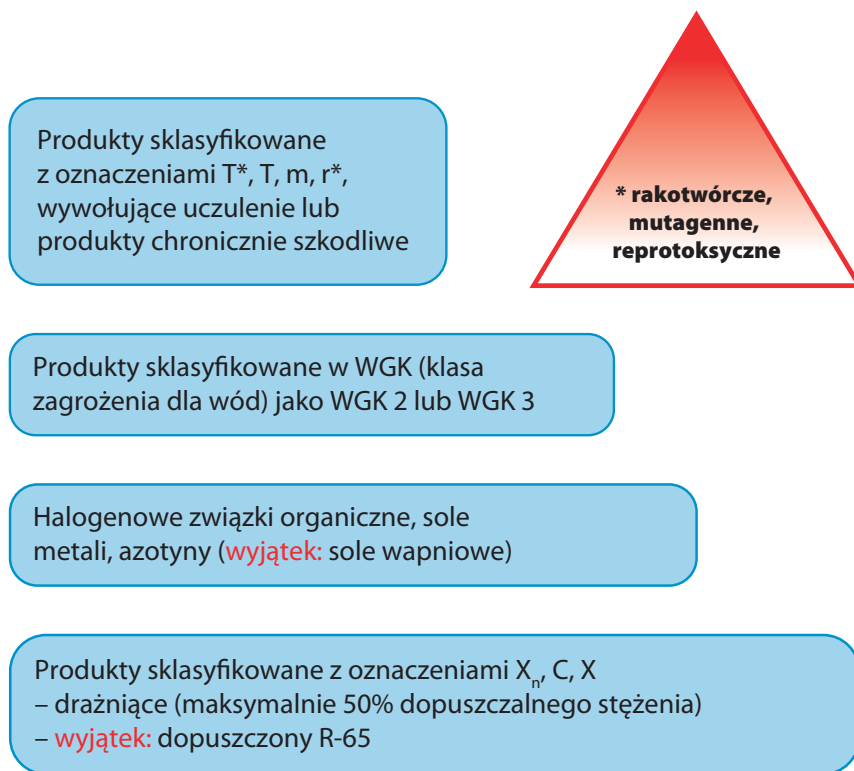
3.1. Kryteria ekologiczne

Komponenty stosowane do produkcji biodegradowalnych środków smarowych powinny spełniać określone kryteria ekologiczne. Najbardziej rozpowszechnione w Europie są wymagania przyjęte w Niemczech w latach siedemdziesiątych w ramach regulacji ekooznakowania „Błękitny Anioł”. Wymogi te okazały się bardzo skutecznym narzędziem przy wprowadzaniu nowych technologii i nadal służą do modyfikowania składu substancji smarowych i opracowania nowych produktów, charakteryzujących się właściwościami ekotoksykologicznymi i zmniejszającymi wpływ substancji smarowych na środowisko [1]. Ogólne kryteria dotyczące biodegradowalnych olejów i smarów określone przez Niemiecki Instytut Zarządzania Jakością i Etykietowania (RAL) przedstawiono na rysunku 3.1 [1].



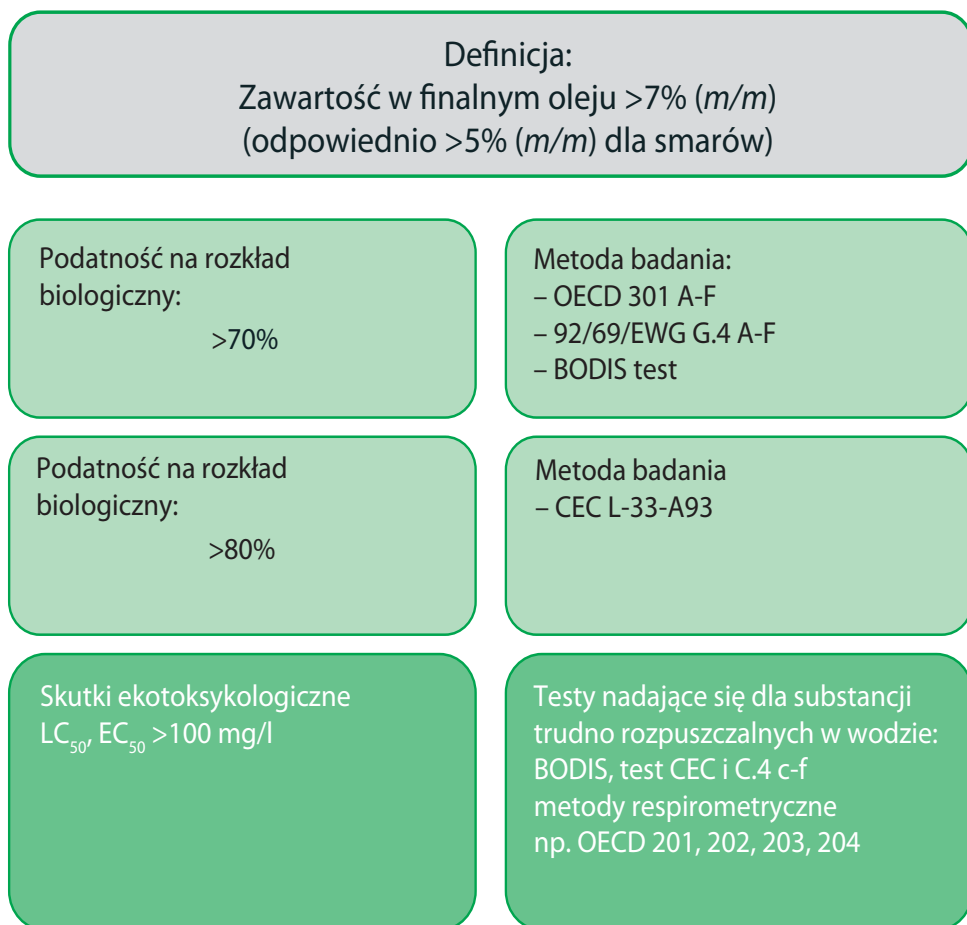
Rys. 3.1. Kryteria odnoszące się do biodegradowalnych olejów i smarów według RAL

Szczegółowe kryteria wykluczające stosowanie substancji w charakterze komponentów biodegradowalnych środków smarowych zaprezentowano na rysunku 3.2.



Rys. 3.2. Szczegółowe kryteria wykluczające stosowanie substancji w charakterze komponentów biodegradowalnych środków smarowych

Skutki ekotoksykologiczne, które trzeba uwzględnić poza ogólnymi kryteriami wykluczającymi, to LC_{50} , $EC_{50} > 100$ mg/l. W składzie biośrodków smarowych nie można zastosować żadnego komponentu (oleje podstawowe, dodatki uszlachetniające) występującego w wykazie kryteriów wykluczających. Kryteria wykluczające oparte są głównie na aspektach toksykologicznych (zgodnie z ustawą klasyfikacji chemikaliów) i zagrożeń ekologicznych wynikających z WGK (*Wassergefährdungsklasse* – klasa zagrożenia dla wód). Również wyklucza się obecność metali ciężkich i halogenowych związków organicznych. Dla niektórych metali, np. produktów zawierających wapń, określono wartości graniczne. Podstawowe wymagania dla olejów podstawowych przedstawiono na rysunku 3.3.



Rys. 3.3. Podstawowe wymagania dla olejów podstawowych

3.2. Biodegradowalne oleje podstawowe

Wymagania przedstawione na rysunku 3.3 spełnia zróżnicowana grupa olejów [2–9]:

- oleje roślinne pochodzenia naturalnego, głównie olej rzepakowy, sojowy, słonecznikowy [8, 10–16];
- syntetyczne estry, głównie estry kwasów dikarboksylowych i monoalkoholi, estry niskocząsteczkowych kwasów monokarboksylowych i polialkoholi [1–3, 5, 7, 8, 17];

- oleje polialfaolefinowe lub ich kompozycje z olejami estrowymi [1, 4].

Oleje roślinne

Główną cechą chemiczną olejów roślinnych, stanowiących przede wszystkim triglicerydy kwasów tłuszczowych, decydującą o możliwości ich bezpośredniego zastosowania jako środków smarowych, jest stopień nienasycenia kwasów tłuszczowych, który może być bardzo zróżnicowany w zależności od pochodzenia i warunków uprawy roślin (tabela 3.1). Dotyczy to również zróżnicowania długości łańcucha węglowodorowego kwasów tłuszczowych, jak też obecności innych struktur chemicznych.

Pewną specyficzną grupę olejów roślinnych stanowią oleje wysokooleinowe, które zawierają znacznie większą (nawet 2–3-krotnie) ilość estrów kwasu oleinowego niż oleje konwencjonalne. Oleje wysokooleinowe charakteryzują się lepszymi właściwościami niskotemperaturowymi oraz zwiększoną stabilnością oksydacyjną w porównaniu z olejami o większej liczbie wiązań nienasyconych.

Najbardziej korzystną cechą użytkową olejów roślinnych z punktu widzenia ochrony środowiska jest zdolność do biodegradacji, tj. samoczynnego rozkładu do CO_2 i H_2O . W porównaniu z olejami naftowymi, a nawet estrami syntetycznymi oleje roślinne wykazują najwyższą biodegradowalność – w granicach 80–100%, niezależnie od pochodzenia [10, 18, 19], oraz stopień szkodliwości dla wody = 0 (w czterostopniowej skali od 0 do 3).

Oleje roślinne odznaczają się ponadto dobrymi właściwościami smarnymi oraz korzystną charakterystyką lepkościowo-temperaturową. Do podstawowych niekorzystnych cech użytkowych olejów roślinnych należy zdolność do hydrolizy, a w przypadku olejów o wysokim stopniu nienasycenia – mała odporność termiczna i oksydacyjna. Jedną z metod uzyskiwania olejów roślinnych pozbawionych przynajmniej częściowo niekorzystnych cech jest modyfikacja w dziedzinie uprawy odpowiednich roślin, poprzez wykorzystanie osiągnięć inżynierii genetycznej. Regulowana uprawa rzepaku [15] oraz soi [16] ukierunkowana na zmniejszenie zawartości kwasów nienasyconych, zwłaszcza linolowego i linolenowego, pozwala na uzyskanie odmiany dającej oleje o zwiększonej stabilności oksydacyjnej [10].

Drugim sposobem modyfikacji olejów roślinnych ułatwiającym stosowanie ich jako środków smarowych jest modyfikacja chemiczna. Obejmuje ona procesy hydrogenacji, prowadzące do powstawania produktów o mniejszym stopniu nienasycenia, a więc o większej odporności na utlenianie, oraz proces transestryfikacji [10].

Tabela 3.1. Zawartość kwasów tłuszczowych w triglicerydach wchodzących w skład olejów roślinnych [10]

Nazwa i wzór sumaryczny kwasu	palmitynowy $C_{16}H_{32}O_2$	stearynowy $C_{18}H_{36}O_2$	oleinowy $C_{18}H_{34}O_2$	linolowy $C_{18}H_{32}O_2$	linolenowy $C_{18}H_{30}O_2$	erukowy $C_{22}H_{42}O_2$	Liczba jodowa $g J_2/100 g$
Liczba wiązań nienasyconych	0	0	1	2	3	1	
Rodzaj oleju:	Zawartość kwasów tłuszczowych [% (m/m)]						
rzepakowy niskoerukowy (Canola Oil)	2–4	1–2	60	20	8	2	94–106
rzepakowy wysokoerukowy	2	1	15	15	7	50	98–100
słonecznikowy	4–19	3–6	14–35	50–75	0,1	0	127–136
słonecznikowy wysokoleinowy (HOSO)		4,5	89,5	6,0		0	86
sojowy	7–10	3–5	22–31	49–55	6–11	0	125–140
oliwkowy	7–16	1–3	64–86	4–15	0,5–1	0	80–85
lniany	6–7	3–5	20–26	14–20	51–54	0	–
palмовy	40	4–6	38–41	8–12	1–2	0	–
rycynowy (Castor Oil)	4		4–5			0	82–90
arachidowy	10,4	8,9	47,1	32,9	0,5	0,2	–
kukurydziany	9,9	3,1	29,1	56,8	1,1	0	–
kokosowy	9,2	2,9	6,9	1,7	0,0	0	–

Oleje estrowe

Używane do komponowania środków smarowych są ze względu na swoją budowę chemiczną określane jako:

- monoestry – otrzymywane z kwasów tłuszczowych C_8 – C_{12} i liniowych lub rozgałęzionych monoalkoholi;
- diestry – otrzymywane z kwasów dwukarboksylowych, takich jak adypinowy, azelainowy i sebacynowy, lub dimerów kwasów tłuszczowych i alkoholi: 2-etyloheksylowego, 3,5,5-trimetyloheksylowego lub tridecyloвого;
- poliolestry – otrzymywane z kwasów monokarboksylowych C_5 – C_{10} i wyższych kwasów tłuszczowych, jak kwas oleinowy, oraz alkoholi wielowodorotlenowych o strukturze neopentyłu, takich jak glikol neopentyłowy (GNP), trimetylolpropan (TMP), pentaerytryt (PE) oraz dipentaerytryt (DIPE);
- estry kompleksowe – otrzymywane w wyniku estryfikacji kwasów dikarboksylowych i alkoholi wielowodorotlenowych z udziałem w syntezie alkoholi monowodorotlenowych i kwasów monokarboksylowych [2].

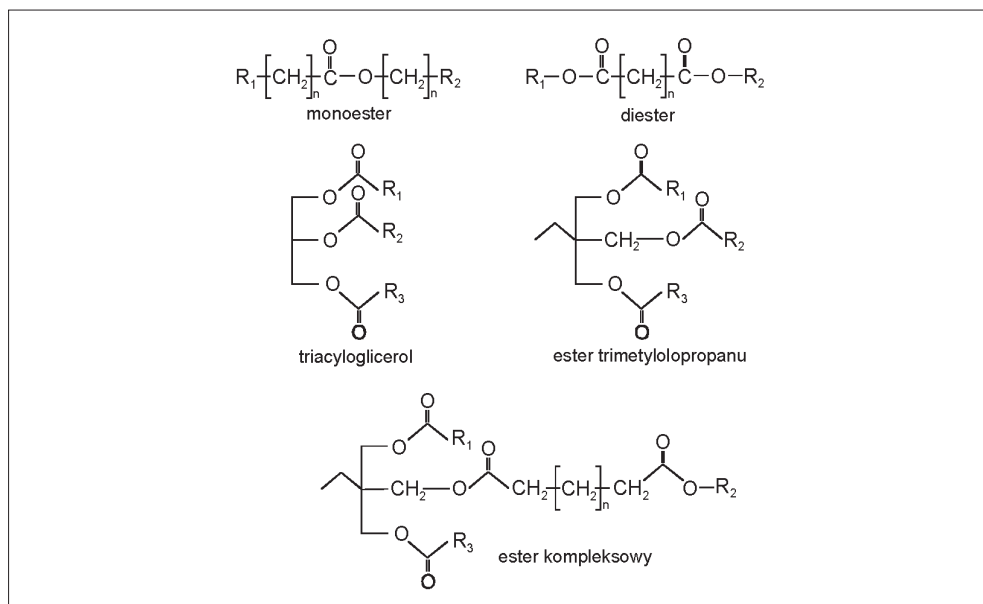
Przykłady struktur różnego typu estrów wykorzystywanych jako ciecze smarowe przedstawiono na rysunku 4.3.

Najważniejszym zadaniem jest jednak zaprojektowanie struktury estrowej biodegradowalnego oleju bazowego o zaplanowanych właściwościach eksploatacyjnych, tj. wysokich parametrach użytkowych oraz dużej podatności na rozkład biologiczny. Jest to zadanie złożone, gdyż cechy strukturalne estrów pozwalające na zapewnienie jednych i drugich właściwości mogą utrudniać osiągnięcie innych parametrów.

Wykorzystanie do syntezy poliolestrów wielowodorotlenowych alkoholi neopentyłowych (takich jak TMP lub pentaerytryt) i odpowiednio dobranych kwasów karboksylowych może tworzyć optymalne możliwości uzyskania zaplanowanej struktury estrowej, która gwarantowałaby z jednej strony biodegradowalność, a z drugiej – wymagane właściwości fizykochemiczne otrzymanych estrowych olejów bazowych. Podejmowane są próby wytwarzania poliolestrów opartych na dostępnych na rynku surowcach w sposób umożliwiający zminimalizowanie kosztów syntezy.

Do produkcji poliolestrów na bazie alkoholi wielowodorotlenowych stosuje się kwasy monokarboksylowe, uzyskiwane przede wszystkim z dwóch źródeł: z przemysłu

petrochemicznego oraz z procesów przerobu olejów roślinnych i tłuszczów zwierzęcych – wykorzystywane są procesy rozszczepiania, frakcjonowania, destylacji, odparafinowania czy uwodornienia, a powstają kwasy zawierające od 6 do 10 atomów węgla oraz nienasycony kwas oleinowy C_{18} .

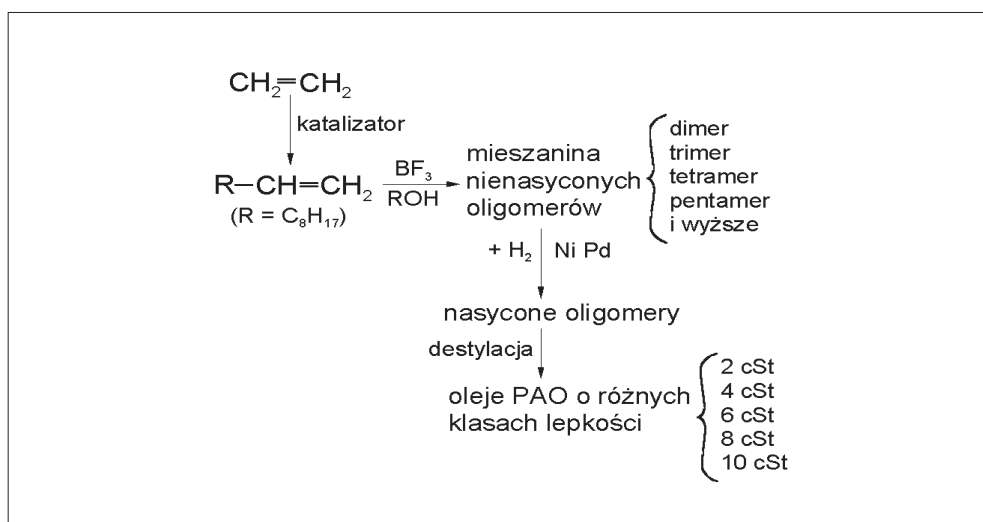


Rys. 3.4. Przykłady struktur różnego typu estrów stosowanych jako ciecze smarowe [2]

Smarowe oleje estrowe, otrzymywane zarówno przez modyfikację naturalnych olejów, jak i w wyniku syntezy różnego typu kwasów karboksylowych i alkoholi, powszechnie uznawane są za łatwo ulegające biodegradacji w porównaniu z konwencjonalnymi olejami smarowymi. Jednak szybkość i zasięg biodegradacji estrów zależy zarówno od struktury alkoholi i kwasów zastosowanych do ich syntezy, jak i od struktury estru stanowiącego produkt finalny. Estry otrzymywane z kwasów karboksylowych i alkoholi z prostymi alkilowymi łańcuchami należą do związków organicznych łatwo ulegających biodegradacji. Związki takie w warunkach tlenowych w środowisku wodnym są szybko hydrolizowane przy udziale odpowiednich enzymów (hydrolaz) do kwasów i alkoholi, które w kolejnych etapach metabolicznych ulegają szybko całkowitej degradacji do CO_2 i H_2O , i biomasy [1–3, 5, 7, 17].

Oleje polialfaolefinowe (PAO)

Oleje polialfaolefinowe stanowią kompozycję syntetycznych węglowodorów o strukturze izoparafin, które otrzymywane są w wyniku katalitycznej oligomeryzacji liniowych α -olefin zawierających w łańcuchu 8–12 atomów węgla, głównie 1-decenu. Oleje PAO, w zależności od udziału dimerów, trimerów i tetramerów 1-decenu, charakteryzują się różną lepkością. Zazwyczaj klasyfikowane są w oparciu o wartość lepkości kinematycznej w temperaturze 100°C i obejmują oleje PAO 2, 4, 6, 8 i 10 [2, 3]. Schemat otrzymywania olejów PAO z 1-decenu przedstawiono na rysunku 3.5.



Rys. 3.5. Schemat otrzymywania olejów PAO z 1-decenu [2]

Produkcja olejów PAO obejmuje etap oligomeryzacji α -olefin, a następnie etap uwodornienia otrzymanych oligomerów i destylacji. W celu uzyskania olejów PAO o niższych lepkościach, tj. 2–10 mm²/s w temperaturze 100°C, w reakcji oligomeryzacji stosowany jest trifluorek boru (BF₃) z protonowym katalizatorem, np. alkohol. Z kolei wytworzenie PAO o wyższych lepkościach, np. 40 mm²/s i 100 mm²/s w temperaturze 100°C, wymaga użycia innego typu katalizatorów, takich jak związki alkiloglinowe w połączeniu z TiCl₄. Drugi etap produkcji PAO związany jest z uwodornieniem nienasyconych oligomerów. Uwodornienie może być prowadzone przed destylacją lub po niej. Celem destylacji jest usunięcie nieprzereagowanych monomerów i oddzielenie dimerów charakteryzujących się

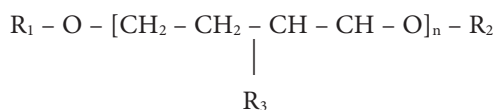
lepkością 2 mm²/s w temperaturze 100°C. Uwodornienie prowadzi się na katalizatorach takich jak nikiel/ziemia okrzemkowa lub pallad/glin. Uwodornienie jest konieczne, aby produkt końcowy był bardziej obojętny chemicznie i miał większą stabilność oksydacyjną.

Oleje PAO charakteryzują się bardzo niską temperaturą płynięcia oraz małą lotnością, co umożliwia stosowanie ich w szerokim zakresie temperatur. Odporne są na działanie wysokiej temperatury (stabilność termooksydacyjna) oraz wykazują zdolność ochrony korozyjnej. Cechują się bardzo wysokim wskaźnikiem lepkości, małą toksycznością i polarnością. Polialfaolefiny to praktycznie czyste mieszaniny homologów izoalkanów. W ich strukturze nie występują struktury aromatyczne. Wadą PAO jest słaba rozpuszczalność niektórych dodatków uszlachetniających w tego typu olejach, dlatego często stosuje się je w mieszaninie z olejami estrowymi, które wykazują większą polarność [2, 3].

Oleje typu polialkilenoglikole (PAG)

Polialkilenoglikole (PAG) są bardzo różnorodną pod względem właściwości i zastosowań grupą syntetycznych olejów otrzymywanych w wyniku polimeryzacji tlenków alkilenów o strukturze epoksydów (oksiranów). Zazwyczaj do produkcji PAG stosuje się tlenki etylenu, propylenu, rzadziej butylenu i wyższych olefin, które uzyskiwane są z olefin produkowanych przez przemysł petrochemiczny. Nazwa polialkilenoglikole PAG, i stosowane również w literaturze nazwy: poliglikole, polieteru lub polioksyalkilenoglikole, obejmuje zarówno homopolimery tlenku etylenu, tlenku propylenu lub tlenku butylenu, jak i kopolimery tlenku etylenu i tlenku propylenu [2, 3].

Ogólny wzór PAG jest najczęściej ilustrowany następującym zapisem:



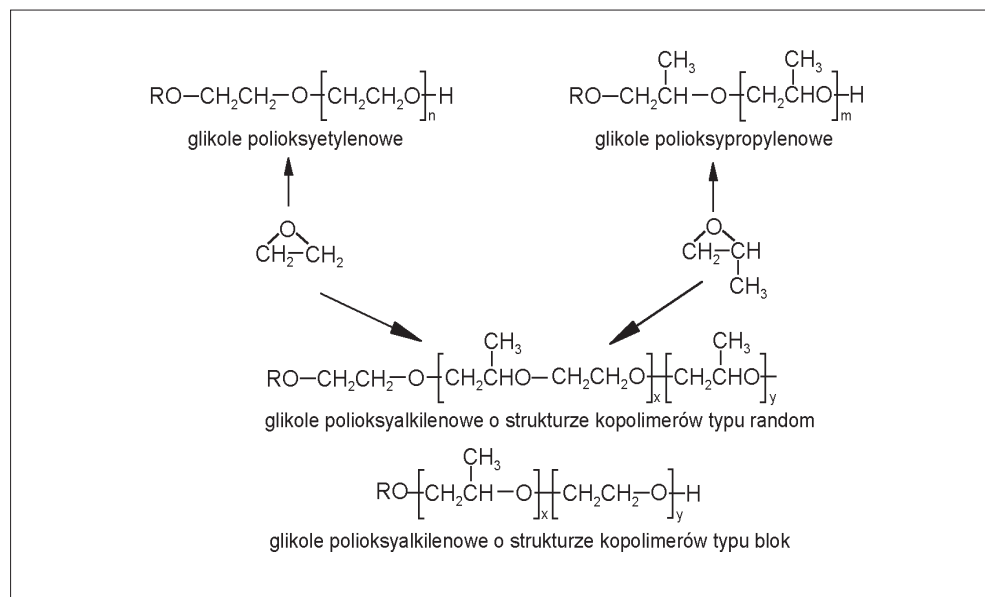
gdzie:

R₁, R₂, R₃ – grupa alkilowa lub H.

Reakcje polimeryzacji tlenków alkilenowych, zawierających reaktywne grupy oksiranowe, przebiegają z udziałem inicjatorów, tj. związków zawierających aktywny atom

wodoru. Najczęściej stosowanymi inicjatorami są mono-, di- i polialkohole, aminy, a także woda, które aktywność uzyskują w obecności katalizatorów zasadowych.

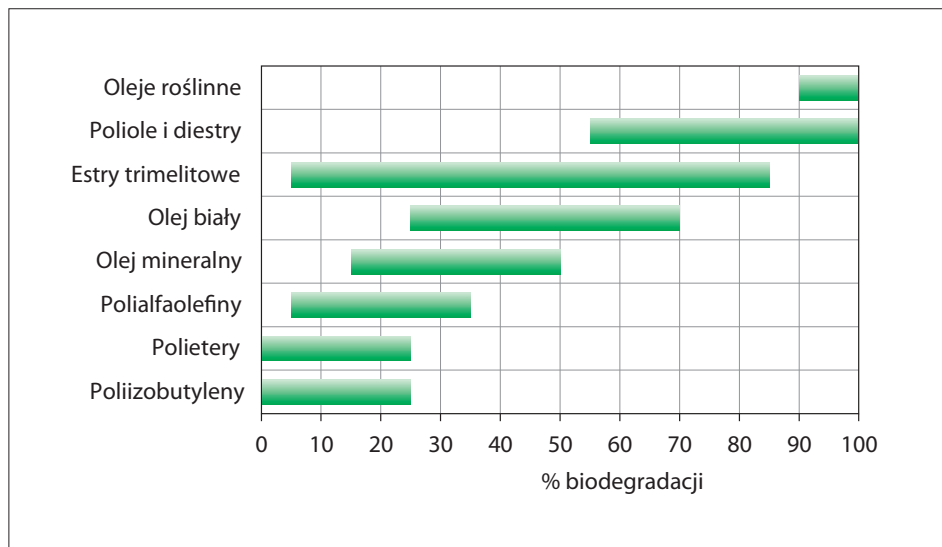
Modelowe struktury PAG otrzymane z tlenku etylenu i tlenku propylenu z udziałem jako inicjatora alkoholu jednowodorotlenowego przedstawiono na rysunku 3.6.



Rys. 3.6. Modelowe struktury PAG otrzymane z tlenku etylenu i tlenku propylenu z udziałem jako inicjatora alkoholu jednowodorotlenowego [2]

W celu uzyskania PAG o budowie i właściwościach pozwalających na zastosowanie ich jako komponentów biodegradowalnych środków smarowych, planując ich budowę, należy brać pod uwagę zarówno rodzaj i ilość tlenków alkilowych, typ inicjatora polimeryzacji, przewidywaną średnią masę molową, jak i charakter chemiczny grup funkcyjnych na końcach łańcuchów. PAG stosowane w technice smarowniczej są zazwyczaj homopolimerami tlenku propylenu lub kopolimerami, charakteryzującymi się temperaturami płynięcia poniżej $-20^{\circ}C$.

Porównanie biodegradowalności różnych gatunków olejów smarowych zaprezentowano na rysunku 3.7.

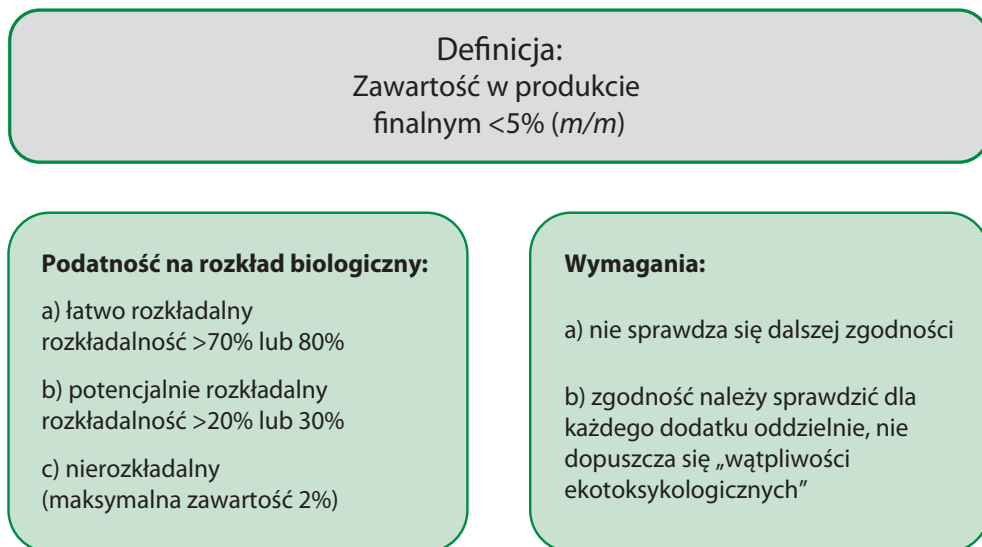


Rys. 3.7. Biodegradowalność różnych gatunków olejów smarowych [18]

3.3. Dodatki uszlachetniające

W środkach smarowych w celu modyfikowania ich naturalnych właściwości użytkowych lub nadania im nowych cech stosowane są dodatki uszlachetniające. Dodatki wprowadzane do biodegradowalnych środków smarowych muszą spełniać kryteria biodegradowalności oraz nietoksyczności, a komponenty o biodegradowalności powyżej 70% mogą być stosowane w ograniczonej ilości: ich poziom dozowania nie może przekraczać 5% [1, 4]. W krajach europejskich w stosunku do dodatków używanych w biodegradowalnych środkach smarowych najczęściej przyjmuje się kryteria i wymagania przedstawione w niemieckiej regulacji dotyczącej ekoznakowania „Błękitny Anioł” (rys. 3.8).

Jedynymi komponentami wykorzystywanymi w charakterze dodatków uszlachetniających są produkty niewymienione w zestawieniu ogólnych kryteriów wykluczających. Dla ograniczonej liczby dodatków spełniających to wymaganie podatność na rozkład biologiczny ma podstawowe znaczenie – jeśli wynosi ona 70% lub 80% (pomiar przy użyciu określonych metod badawczych), to nie wymaga się dalszego sprawdzania zgodności.



Rys. 3.8. Wymagania dla dodatków stosowanych w biodegradowalnych środkach smarowych

W przypadku obniżonej podatności na rozkład biologiczny wymagane jest dalsze sprawdzenie zgodności, którą należy potwierdzić dla każdego dodatku oddzielnie. W przypadku istnienia wątpliwości „ekotoksykologicznych” dotyczących kompatybilności ekotoksykologicznej stosowanych składników, ustawodawstwo niemieckie wynikające z regulacji ekooznakowania „Błękitny Anioł”, wymaga dostarczenia przez producenta dodatkowych danych, które ocenia Federalny Urząd Ochrony Środowiska (FEA lub UBA) [1].

Jako inhibitory korozji w smarach biodegradowalnych stosowane są najczęściej estry kwasu alkenobursztynowego (o biodegradowalności powyżej 80%) i sulfonian wapnia (o biodegradowalności powyżej 60%). W przypadku dodatków smarnych najbardziej rozpowszechnione i dopuszczone wymaganiami międzynarodowych organizacji ds. ochrony środowiska są produkty oparte na wyselekcjonowanych surowcach naturalnych, siarkowanych w zachowawczych warunkach (zawartość siarki $12\text{--}15\%$), charakteryzujące się biodegradowalnością rzędu 80% , oraz związki siarki i fosforu [20–24].

W charakterze inhibitorów utleniania stosowane są związki analogiczne do używanych w konwencjonalnych smarach plastycznych, tj. dodatki typu amin aromatycznych (pochodne difenyloaminy) oraz sterycznie podstawione fenole [4, 20, 24–26].

Oba typy związków klasyfikowane są jako środki WGK 1 i WGK 2, stanowiące w przypadku przenikania do gleby niewielkie lub średnie zagrożenie dla wód gruntowych.

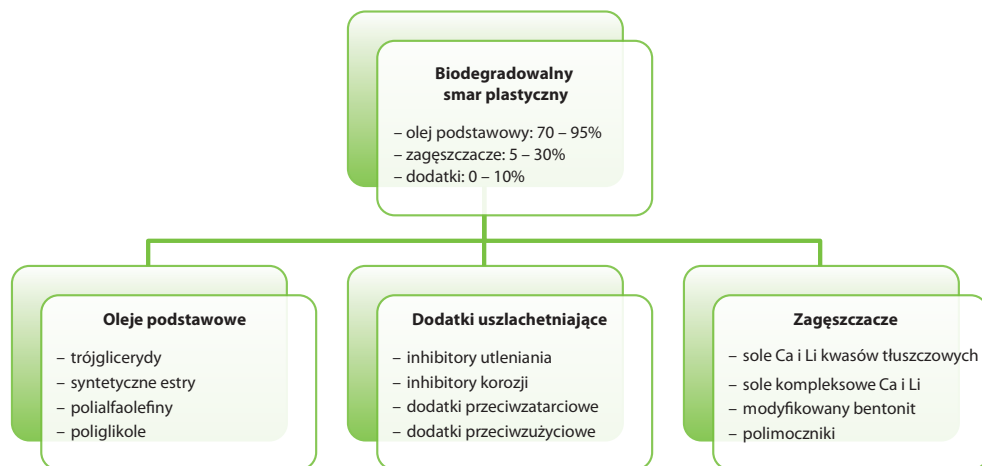
Przykładem wyspecjalizowanych dodatków stosowanych w charakterze komponentów podwyższających właściwości smarne (przeciwzużyciowe i przeciwzatarciowe) są produkty firmy Rhein Chemie:

- siarkowany ester metylowy zawierający 11,5% siarki ogólnej i 1,5% siarki aktywnej, WGK = 0, o biodegradowalności 95%;
- kompozycja zawierająca siarkowane trójglicerydy i estry metylowe, charakteryzująca się zawartością siarki ogólnej 10% i siarki aktywnej poniżej 1%, WGK = 0 i biodegradowalnością 93%;
- kompozycja zawierająca siarkowane olefiny, triglicerydy i estry metylowe, zawierająca 15,5% siarki ogólnej i 4,5% siarki aktywnej, WGK = 1 i o biodegradowalności 88%.

Wymienione produkty cechują się brakiem oddziaływania na miedź: w badaniu według ASTM D 130 po 3 godzinach w temperaturze 100°C wynik testu wynosi 1 (brak korozji) [1, 20, 24, 27].

3.4. Zagęszczacze smarów plastycznych

W przypadku komponentów wykorzystywanych jako zagęszczacze smarów plastycznych – do smarów biodegradowalnych – dopuszczona jest większość konwencjonalnych zagęszczaczy, tj. soli metalicznych kwasów tłuszczowych. Zaleca się jednak stosowanie soli wapniowych oraz modyfikowanego bentonitu (glinokrzemian), jako związków pokrewnych z występującymi w środowisku naturalnym (gleba) [6, 25, 28–30]. Oprócz wymienionych typów zagęszczaczy w literaturze opisywane są również smary biodegradowalne wytwarzane z udziałem olejów roślinnych i zagęszczaczy polimocznikowych [24]. Biodegradowalność zagęszczaczy jest zależna od ich składu chemicznego. Sole metaliczne wysokocząsteczkowych kwasów tłuszczowych są w pełni biodegradowalne. W przypadku zagęszczaczy nieorganicznych biodegradacji ulega jedynie organiczny hydrofobizator, stanowiący 10–20% masy zagęszczacza [1, 25]. Ogólny skład biodegradowalnych smarów plastycznych przedstawiono na rysunku 3.9.



Rys. 3.9. Typowy skład biodegradowalnych smarów plastycznych

Literatura

- [1] Korff J., Cristino A.: *Requirements for Environmentally Acceptable Greases According to “Blue Angel Regulation”*. NLGI Spokesman, 2000, 64, No. 8, s. 22–28.
- [2] Beran E.: *Wpływ budowy chemicznej bazowych olejów smarowych na ich biodegradowalność i wybrane właściwości eksploatacyjne*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2008.
- [3] Shubkin R. L.: *Synthetic Lubricants and High-Performance Functional Fluids*. Marcel Dekker Inc., 1993.
- [4] Stempfel E. M.: *Practical Experience with Highly Biodegradable Lubricants, Especially Hydraulic Oils and Lubricating greases*. NLGI Spokesman, 1998, 62, No. 1, s. 8–22.

- [5] Industrial Lubrication and Tribology. Product review. Alternative lubricant base stocks Industrial Lubrication and Tribology, 1997, 49, No 2, s. 78–88.
- [6] Stempfel E. M., Schmid L. A.: *Biodegradable Lubricating Greases*. NLGI Spokesman 1991, 55, s. 25–33.
- [7] Hund K., Fabig W., Bünemann T. F.: *Biologische Abbaubarkeit von Synthetischen Schmierstoffkomponenten*. Tribologie+Schmierungstechnik, 1993, 40, Jahrgang 1, s. 42–45.
- [8] Sukys D., Camino C.: *Natural Ester Biodegradable Fluids and Lubrication Trends for the Future*. NLGI Spokesman, 1994, 58, No. 6, s. 23-237–25-239.
- [9] Szałajko U., Fiszer S., Klomfas J.: *Die Schmiereigenschaften der semisyntetischen Öle, gewonnenen auf der Basis Rapsöls*. Tribologie–Schmierungstechnik, 2001, 48, 5, s. 27–29.
- [10] Fiszer S., Szałajko U.: *Oleje roślinne jako substytuty środków smarowych pochodzenia naftowego*. Nafta-Gaz 2000, nr 3, s. 181–188.
- [11] Szałajko U., Fiszer S.: *Stabilność oksydacyjna mineralnych, syntetycznych i roślinnych olejów smarowych*. Nafta-Gaz nr 9, 1998, s. 373–379.
- [12] Asadauksas S., Perez J. M., Duda J. L.: *Lubrication Properties of Castor Oil – Potential Basestock for Biodegradable Lubricants*. Lubr. Eng, 35, December 1997, s. 35–40.
- [13] Hubmann A.: *Rapsöl – ein alternatives Basisöl für Schmierstoffe*. Mineraltechnik, 1989, 34, No. 10, s. 1–20.
- [14] Zajezińska A., Steinmec F., Trzaska E.: *Badania nad wytwarzaniem biodegradowalnych smarów plastycznych*. Nafta-Gaz 1995, nr 12, s. 506–512.
- [15] Rakow G., McGregor D. J.: *Opportunities and Problems in Modification of Levels of Rapeseed C₁₈ Unsaturated Fatty Acid*. J. Am. Oil Chem. Soc., 1993, 50, 10, 400 s.
- [16] Pantalone V. R., Regetzke G. J., Burton J. W., Wilson J. W.: *Genetic Regulation of Linolenic Acid Concentration in Wild Soybean Glycine Soya Accessius*. J. Am. Oil Chem. Soc. 1997, 74, No. 2, 159 s.
- [17] Bartz W. J.: *Comparison of Synthetic Fluids*. Lubr. Eng. October, 1992, s. 765–773.
- [18] Szałajko U., Fischer S.: *Biodegradacja syntetycznych składników środków smarowych*. Nafta-Gaz, Nr 2, 1996, s. 71–76.
- [19] Goyan R. L., Melleg R. E., Wissner P. A., Org W. C.: *Biodegradable Lubricants*. Lubr. Eng. July 1998, No. 10.
- [20] Reyes-Gavilan J. L., Odoriso P. A.: *Review of the Mechanism of Action of Antioxidants, Metal Deactivators and Corrosion Inhibitors*. NLGI Spokesman, 2001, 64, No. 11, s. 22–33.

- [21] Roehrs I., Fessenbecker A.: *A New Additive for the Hydrolytic and Oxidative Stabilization of Ester based Lubricants and Greases*. NLGI Spokesman, 1997, 61, No. 3, s. 10–17.
- [22] Fessenbecker A., Korff J.: *Additive für ökologisch unbedenkliche Schmierstoffe*. Tribologie +Schmierungstechnik, 1995, 42, No. 1, s. 26–30.
- [23] Norrby T., Kopp M.: *Environmentally adapted lubricants in Swedish forest industry – a critical review and case study*. Industrial Lubrication and Tribology, 2000, 52, No. 3, s. 116–124.
- [24] Roehrs I., Rosruckkcker T.: *Performance and Ecology – Two Aspects for Modern Greases*. NLGI Spokesman, 1995, 58, No. 12, s. 8-474 – 17-483.
- [25] Loderer D.: *Lifetime Lubrication of Rolling Bearing with Rapidly Biodegradable Lubricating Greases*. NLGI Spokesman, 1995, 59, No. 2, s. 16–20.
- [26] Becker R., Knorr A.: *Antioxidaten für phlanzliche Öle*. Tribologie+ Schmierungstechnik, 1995, 42, No. 5, s. 272–276.
- [27] Duncan C., Reyes-Gavilan J., Constantini D., Oshode S.: *Ashless Additives and New Polyol Ester Base Oils Formulated for use in Biodegradable Hydraulic Fluid Applications*. Lubrication Engineering – Journal of the Society of Tribologists and Lubrication Engineers, September 2002, s. 18–28.
- [28] Product review. Biodegradable fluids and Lubricants. Industrial Lubrication and Tribology, 1996, 48, No.1, s. 17–26.
- [29] Dicken T. W.: *Biodegradable Greases*. Industrial Lubrication and Tribology, 1994, 46, Nr 3, s. 3–6.
- [30] Kyriakopoulos C.: *Aluminium Complex Greases Formulated with Biodegradable Base Oils*. NLGI Spokesman, 1995, 59, 2, s. 10–23.

Rozdział 4

Badania wpływu rodzaju komponentów biodegradowalnych smarów plastycznych na ich właściwości eksploatacyjne

W nowoczesnych i perspektywicznych rozwiązaniach konstrukcyjnych maszyn i urządzeń coraz powszechniej stosowane są alternatywne środki smarowe eliminujące lub ograniczające niebezpieczeństwo skażenia środowiska.

W przypadku smarów plastycznych – z uwagi na bardzo zróżnicowany zakres ich wykorzystania (łożyska toczne i ślizgowe, nieuszczelnione przekładnie, przeguby i inne powierzchnie trące) – do zapewnienia prawidłowej i bezawaryjnej pracy urządzeń wymagane jest stosowanie produktów o różnej strukturze chemicznej. Istnieje możliwość, poprzez użycie wyselekcjonowanych komponentów, projektowania właściwej struktury biodegradowalnych smarów plastycznych zarówno spełniających oczekiwane parametry jakościowe, jak i akceptowanych przez środowisko.

Przeprowadzone badania wykazały, że zastosowanie kompozycji oleju rzepakowego i syntetycznego oleju estrowego w procesie wytwarzania smarów wapniowych i litowo-wapniowych umożliwia wytworzenie produktu finalnego, charakteryzującego się dobrymi właściwościami reologicznymi w niskich temperaturach a także dobrą stabilnością termooksydacyjną.

Odporność na procesy starzenia można dodatkowo podwyższyć przez wprowadzenie do składu smaru fenolowego inhibitora utlenienia – 2,6-di-tert-dibutylofenolu. Dobrą ochronę korozyjną łożysk, w warunkach prowadzonego testu, zapewnia dodatek dinonylnaftaleno-sulfonianu wapnia, w ilości 2% masowych. Efektywność działania nonylnaftaleno-sulfonianu wapnia potwierdzają wyniki badań wykonywanych w warunkach statycznych i dynamicznych. Stwierdzono, że dobre właściwości przeciwzużyciowe i przeciwzatarciowe wykazuje smar

wytworzony z udziałem wyselekcjonowanego dodatku siarkowego o niskiej zawartości siarki i niskiej aktywności w stosunku do miedzi i jej stopów.

Przedstawione wyniki stanowią jedynie fragment problematyki mechanizmów oddziaływania dodatków i zagęszczaczy wapniowych i litowo-wapniowych smarów plastycznych. Jednakże mogą być podstawą do dalszych badań technologicznych zmierzających do uzyskania produktu komercyjnego, przeznaczonego do wykorzystania w zróżnicowanych i zmiennych warunkach eksploatacji maszyn i urządzeń.

Stwierdzono, że zastosowanie w procesie wytwarzania smarów kompozycji oleju rzepakowego i syntetycznego oleju estrowego umożliwia uzyskanie smaru charakteryzującego się dobrymi właściwościami reologicznymi w niskich temperaturach, a także dobrą stabilnością termooksydacyjną. Efektywnie działającym inhibitorem utlenienia w badanej grupie smarów jest dodatek fenolowy – 2,6-di-tert-dibutyloparakrezol. Dobrą ochronę korozyjną łożysk zapewnia dodatek dinonylnaftalenosulfonian wapnia. W celu uzyskania produktu finalnego charakteryzującego się dobrymi właściwościami przeciwzużyciowymi i przeciwzatarciowymi należy zastosować wyselekcjonowany dodatek siarkowy.

Chapter 4

A study of the impact of the components of biodegradable greases on their performance characteristics

Modern and forward-looking construction solutions of machinery and equipment, use increasingly alternative lubricants, to eliminate or to limit the contamination hazard.

In the case of lubricating greases, due to the very diverse range of their application (rolling and slide bearings, unsealed gearings, joints and other friction surfaces), in order to ensure the proper and trouble-free work of devices the use of products with different chemical structure is required. It is possible, through the use of selected materials, designing an appropriate structure of biodegradable greases which meet quality parameters expected and are accepted by the environment.

The studies have shown that the use of composition of rapeseed oil and synthetic ester base in the manufacture of calcium and lithium-calcium greases, enables to create the final product, characterized by good rheological properties at low temperatures and also good thermo-oxidative stability.

Resistance to the processes of ageing can be further increased by introduction a phenolic oxidation inhibitor such as 2,6-di-tert-butyl-p-cresol into the grease composition. Good corrosion protection, under the conditions of the test run, provides addition of calcium dinonylnaphthalene sulphonate in an amount 2% by mass. Effectiveness of calcium nonylnaphthalene sulphonate is proved by the results of tests carried out in static and dynamic conditions. It was found that a good antiwear and antiseizure properties show grease, produced with the participation of a selected low-sulphur additive with low activity towards copper and its alloys.

The results presented are only a fragment of the issues of the mechanisms of additives and thickeners of calcium and lithium-calcium greases. However, they may be used as a basis for further research, for a commercial product, intended for application in diverse and variable operating conditions the machines and equipment.

It was found that the use of composition of rapeseed oil and synthetic ester base in the manufacture of calcium and lithium-calcium greases, enables to obtain the lubricating grease, characterised by good rheological properties at low temperatures and also good thermo-oxidative stability. Particularly effective oxidation inhibitor in the test group of greases is phenolic additive -2,6-di-tert-butyl-p-cresol. Good bearing corrosion protection provides addition of calcium dinonylnaphthalene sulphonate. To obtain the final product, with good antiwear and antiseizure properties, the selected sulphuric additive should be used.

4.1. Wstęp

Biodegradowalne smary plastyczne stanowią odrębną jakościowo grupę środków smarowych, która z uwagi na wzrastającą świadomość ekologiczną społeczeństwa zyskuje coraz większe znaczenie. Obok tradycyjnych dziedzin, takich jak obszary leśne, rolnictwo czy zbiorniki wodne, biodegradowalne smary plastyczne wykorzystywane są w przemyśle, transporcie drogowym i kolejowym. Szczególne znaczenie ma użycie biodegradowalnych smarów plastycznych w przelotowych systemach smarowania lub w tych zastosowaniach, w których nie można pominąć niebezpieczeństwa zagrożenia dla wód. Podejmowane są inicjatywy dotyczące opracowania nowych technologii smarów plastycznych, spełniających kryteria ekotoksykologiczne i zmniejszających szkodliwy wpływ na środowisko, a równocześnie zachowujących określone parametry jakościowe i eksploatacyjne.

Do komponowania smarów plastycznych podatnych na rozkład biologiczny stosowana jest zróżnicowana grupa olejów podstawowych, zagęszczaczy i dodatków uszlachetniających. W większości formułacji smarów wykorzystuje się syntetyczne lub półsyntetyczne estry [1–3], zapewniające stabilność termooksydacyjną i podatność na rozkład biologiczny przekraczający poziom 80%, a także oleje estrowe pochodzenia naturalnego (oleje roślinne) [4–7], syntetyczne oleje węglowodorowe [1, 2, 8] oraz kompozycje olejów roślinnych i syntetycznych [1, 2]. Użycie do wytwarzania biodegradowalnych smarów plastycznych olejów o zróżnicowanym składzie i właściwościach umożliwia projektowanie parametrów jakościowych, a także rozszerzenie zakresu zastosowania.

Kolejny komponent smarów plastycznych stanowią substancje zagęszczające, tzw. zagęszczacze. Tworzą one elastyczną, przestrzenną strukturę sieciową wiążącą fazę ciekłą, nadając smarowi wymaganą konsystencję. Substancjami spełniającymi większość europejskich przepisów prawnych i kryteriów ekotoksykologicznych są sole wapniowe i litowe wysokocząsteczkowych kwasów tłuszczowych, sole kompleksowe, wapniowe i glinowe kwasów organicznych, takich jak kwas benzoesowy, azelainowy, sebacynowy, a także zagęszczacze nieorganiczne typu modyfikowany bentonit (montmorylonit) oraz organiczny zagęszczacz polimocznikowy [9–12]

Dla poprawienia niezadowolającej charakterystyki smarów, a także w celu nadania im kolejnych właściwości stosowane są dodatki uszlachetniające, głównie inhibitory utlenienia, inhibitory korozji oraz dodatki o działaniu przeciwwuzyciowym i przeciwwzartarciowym. W biodegradowalnych smarach plastycznych udział dodatków w finalnym produkcie określany jest na poziomie poniżej 5%.

Najpowszechniej stosowanymi dodatkami EP (*extreme pressure*) są produkty zawierające siarkę. Komponenty te, zoptymalizowane z uwagi na rozkład biologiczny i właściwości

eksploatacyjne, syntezowane są z zastosowaniem wyselekcjonowanych surowców i przy wykorzystaniu specjalnych, zachowawczych warunków procesu siarkowania [9, 15].

W charakterze inhibitorów korozji stosowane są specjalne sulfoniany wapnia, charakteryzujące się biodegradowalnością rzędu 62% według CEC-L 33 T-93, oraz semister kwasu bursztynowego o biodegradowalności 88% według CEC-L 33 T-93. Produkty te można uznać za łatwo rozkładające się biologicznie, a poza tym spełniają one większość wymagań ekotoksykologicznych [9, 15, 16].

W przypadku inhibitorów utlenienia lista związków dopuszczonych do stosowania w środkach biodegradowalnych jest bardzo ograniczona. Większość antyutleniaczy używanych w konwencjonalnych smarach plastycznych jest wyłączona z uwagi na zawartość w nich metali lub niewystarczające właściwości ekotoksykologiczne. Podatność na rozkład biologiczny aminowych inhibitorów utlenienia jest niska, na co wskazuje klasyfikacja WPC (klasa 1 lub 2). Produkty te uważane są za krytyczne; można je stosować jedynie do określonego poziomu dozowania, zgodnie z obowiązującym prawem [13–16].

Postęp techniczny i wykorzystywanie nowych rozwiązań konstrukcyjnych maszyn i urządzeń wymaga stosowania nowoczesnych środków smarowych, spełniających wysokie wymagania jakościowe, szczególnie w zakresie trwałości eksploatacyjnej. Równocześnie produkty te powinny być substancjami bezpiecznymi, niewpływającymi niekorzystnie na środowisko naturalne.

Badania wpływu komponentów biodegradowalnych smarów plastycznych na ich właściwości użytkowe mogą stanowić podstawę do opracowania nowych formułacji smarów, przewidzianych do określonego typu zastosowania.

Celem rozdziału 4 niniejszej pracy jest określenie wpływu komponentów wykorzystywanych w procesie wytwarzania biodegradowalnych smarów plastycznych na ich właściwości użytkowe, które obejmuje badania wpływu olejów podstawowych o zróżnicowanym składzie chemicznym na podstawowe parametry użytkowe, tj. właściwości reologiczne, stabilność termooksydacyjną, stabilność mechaniczną i tendencję do wydzielania oleju, oraz określenie efektywności działania dodatków uszlachetniających – inhibitorów utlenienia i korozji oraz dodatków o działaniu przeciwużyciowym i przeciwzatarciowym.

4.2. Dobór komponentów, zakres badań

Założono, że modelowe partie smarów wytwarzane będą z udziałem oleju estrowego pochodzenia naturalnego, tj. oleju rzepakowego, syntetycznych olejów estrowych oraz ich

kompozycji. W charakterze zagęszczacza smarów użyto 12-hydroksystearynianu wapnia oraz 12-hydroksystearynianu litowo-wapniowego.

Badania wpływu rodzaju oleju podstawowego na właściwości smarów prowadzone były na potrzeby niniejszej pracy głównie pod kątem określenia ich cech reologicznych w niskich temperaturach, a także stabilności termooksydacyjnej, strukturalnej i mechanicznej. Zakres badań obejmował również określenie efektywności działania dodatków uszlachetniających w biodegradowalnych smarach plastycznych.

4.3. Materiały i surowce

Do badań wytypowano następujące gatunki olejów podstawowych:

- olej estrowy pochodzenia naturalnego – rafinowany olej rzepakowy;
- olej rzepakowy modyfikowany (utleniony w zachowawczych warunkach);
- diester, produkt syntezy dwukarboksylowego kwasu adypinowego i alkoholu 2-etyloheksylowego;
- poliolester, wytwarzany w reakcji kwasów monokarboksylowych C_5-C_{10} i ortometylopropanu.

W charakterze dodatku inhibitującego procesy utlenienia zastosowano fenolowy antyutleniacz: 2,6-di-tert-butylofenol (BHT). Właściwości przeciwkorozyjne i przeciwrdzewne smarów modyfikowano, stosując obojętny nonylonaftalenosulfonian wapnia i kwaśny ester alkenobursztynowy.

Jako dodatki o działaniu przeciwzużyciowym i przeciwzatarciowym wykorzystano produkt stanowiący kompozycję siarkowanego oleju rzepakowego i siarkowanych olefin oraz ester kwasu fosforowego i alkoholu alifatycznego neutralizowany aminą. Podstawowe właściwości oraz parametry jakościowe komponentów przedstawiono w tabelach 4.1–4.5.

Tabela 4.1. Właściwości olejów estrowych pochodzenia naturalnego stosowanych w badaniach

Nazwa handlowa	Olej rzepakowy rafinowany	Olej rzepakowy modyfikowany	Olej rzepakowy modyfikowany
Nazwa chemiczna	gliceryd	gliceryd	

Nazwa handlowa	Olej rzepakowy rafinowany	Olej rzepakowy modyfikowany	Olej rzepakowy modyfikowany
Producent	ZT Kruszwica	Lehmann&Voss	
Lepkość kinematyczna w temperaturze 40°C [mm ² /s]	36,5	163,1	447,1
Wskaźnik lepkości	212	211	209
Temperatura płynięcia [°C]	-18	-15	-9
Temperatura zapłonu [°C]	263	271	283
Liczba kwasowa [mg KOH/g]	0,5	1,3	13,9
Biodegradowalność wg OECD 301 F [%]	88	86	82

Tabela 4.2. Właściwości syntetycznych olejów estrowych stosowanych w badaniach

Nazwa handlowa	Ergoplast ADO	Priolube 3999	Priolube 3970
Nazwa chemiczna	adypinian di-2-tyloheksylowy	ester tri metylolopropanu	ester tri metylolopropanu
Producent	Boryszew S.A.	Firma Croda	
Lepkość kinematyczna w temperaturze 40°C [mm ² /s]	8,6	89,7	20,3
Wskaźnik lepkości	328	144	140
Temperatura płynięcia [°C]	-58	-30	-51
Temperatura zapłonu [°C]	214	303	273
Liczba kwasowa [mg KOH/g]	0,05	0,40	0,10

Tabela 4.3. Właściwości fenolowego inhibitora utlenienia stosowanego w badaniach

Nazwa handlowa	HiTEC 4701
Nazwa chemiczna	2,6-di-tert-butylofenol
Producent	Afton Chemical
– postać	Ciało krystaliczne, bezbarwne
– temperatura topnienia [°C]	36
– masa cząsteczkowa	206
– rozpuszczalność w temp. 20°C • w toluenie • w oleju mineralnym	Rozpuszczalny Rozpuszczalny

Tabela 4.4. Właściwości inhibitorów korozji stosowanych w badaniach

Nazwa handlowa	NA-SUL 729	LZ 859
Nazwa chemiczna	Nonylnaftalenosulfonian wapnia, sól obojętna	Kwaśny ester alkenobursztynowy
Producent	King Industries	Lubrizol
– postać	Ciecz barwy brązowej	Ciecz barwy brązowej
– gęstość w temperaturze 20°C [g/cm ³]	0,97	0,98
– lepkość kinematyczna w temperaturze 100°C [mm ² /s]	77,2	31,8
– zawartość wapnia [%]	1,9	–
– liczba kwasowa (TAN)	–	178

Tabela 4.5. Właściwości dodatków smarnych stosowanych w badaniach

Nazwa handlowa	RC 2515	RC 3760
Nazwa chemiczna	Kompozycja: siarkowany olej roślinny i siarkowane węglowodory	Ester kwasu fosforowego i alkoholu alifatycznego neutralizowany aminą
Producent	Rhein Chemie	Rhein Chemie
– postać	Ciecz barwy brązowej	Ciecz barwy brązowej
– gęstość w temperaturze 20°C [g/cm ³]	1,0	0,91
– całkowita zawartość siarki [%]	15,0	–
– zawartość siarki aktywnej [%]	4,0	–
– korozja na miedzi w temp. 100°C/3 h (7% dodatku w oleju parafinowym)	1a-1b	–
– zawartość fosforu [%]	–	4,7
– zawartość azotu [%]	–	2,5

4.4. Metodyka badań

4.4.1. Synteza smarów plastycznych

Laboratoryjne partie smarów wytwarzano z zastosowaniem półtechnicznego reaktora o pojemności 5 dm³, wyposażonego w elektryczny system ogrzewania oraz przeciwbieżne mieszadło za skrobakami ścian.

Syntezę zagęszczacza prowadzono in situ w oleju podstawowym, w toku procesu wytwarzania smarów.

Do reaktora zawierającego olej podstawowy w ilości ok. 50% w stosunku do ilości przewidzianej składem – wprowadzano kwas 12-hydroksystearynowy i włączano system

ogrzewania. W temperaturze 80–85°C, po całkowitym rozpuszczeniu kwasu, wprowadzano zawiesinę wapna hydratyzowanego w wodzie (smary wapniowe). Reakcję neutralizacji kwasu prowadzono w ciągu 2 godzin, utrzymując temperaturę 80–85°C. Po zakończeniu procesu neutralizacji zawartość reaktora ogrzewano do temperatury 120°C ±5°C w celu odparowania wody wprowadzonej do układu oraz pochodzącej z reakcji neutralizacji. Następnie dozowano pozostałą ilość oleju i chłodzono dynamicznie do temperatury 95–100°C. Temperaturę tę utrzymywano w ciągu pół godziny w celu zdyspergowania zagęszczacza, po czym obniżano do 60°C. Wytworzony finalny smar poddawano homogenizacji w tarczowym młynie koloidalnym typu Fryma, przy szczelinie 0,2 mm.

Proces wytwarzania smarów litowo-wapniowych prowadzono w analogiczny sposób: otrzymywano koncentrat mydeł litowo-wapniowych poprzez neutralizację kwasu 12-hydroksystearynowego zawiesiną wapna hydratyzowanego oraz roztworem monohydratu wodorotlenku litu w wodzie. Koncentrat mydeł ogrzewano do temperatury 120°C w celu odparowania wody. Następnie dodawano pozostałą ilość oleju i prowadzono proces dyspergowania zagęszczacza w oleju poprzez stopniowe ogrzewanie do temperatury 130–140°C. Temperaturę tę utrzymywano przez 30 minut, po czym obniżano ją i produkt poddawano obróbce finalnej (homogenizacji).

W przypadku badań, których celem była modyfikacja właściwości eksploatacyjnych smarów, dodatki uszlachetniające wprowadzano w procesie technologicznym na etapie chłodzenia smaru, w temperaturze 95–100°C. Mieszano intensywnie do całkowitego ujednorodnienia, po czym chłodzono i poddawano obróbce finalnej.

4.4.2. Metody oceny parametrów jakościowych

Dla dokonania oceny parametrów jakościowych smarów plastycznych stosowano znormalizowane, następujące metody badań:

- Konsystencję smarów określano przez pomiar penetracji smaru w temperaturze 25°C wg procedury badawczej PN-ISO 2137:2011 [17].
- Pomiarów temperatury kroplenia smarów, tj. granicznej temperatury stanu plastycznego, dokonywano zgodnie z metodyką PN-ISO 2176:2011 [18].
- Niskotemperaturowe właściwości smarów określano w warunkach dynamicznych przez pomiar lepkości strukturalnej w temperaturze –20°C według procedury PN-C-04146:1963 [19] oraz w warunkach statycznych przez pomiar penetracji w temperaturze –20°C według procedury PN-ISO 13737:2011 [20]. Badania reologiczne smarów w niskich tempe-

raturach obejmowały również wyznaczenie ciśnienia przepływu w temperaturze -20°C według normy DIN 51805 [21].

- Stabilność termooksydacyjną wytworzonych smarów określano w warunkach statycznych w laboratoryjnym teście według znormalizowanej metody badawczej PN-C-04143:1956, określającej spadek ciśnienia tlenu w czasie [22].
- Oceny stabilności mechanicznej dokonywano przez pomiar zmiany konsystencji smaru pod wpływem sił ścinających w znormalizowanych warunkach według procedury PN-C-04144:1962 [23].
- Stabilność strukturalną smarów, tj. stopień związania oleju przez zagęszczacz, określano według metodyki PN-V-04047:2002 [24].
- Badania właściwości przeciwkorozyjnych smarów prowadzono w warunkach dynamicznych według normy PN-ISO 11007:2010 [25] oraz w warunkach statycznych według procedury badawczej ASTM D 1743:2013 [26].
- Właściwości smarne, przeciwzużyciowe i przeciwzatarciowe badano, stosując aparat czterokulowy, według metodyki PN-ISO 20623:2009 [27], określając obciążenie zespawania oraz średnicę śladu zużycia elementów badawczych w toku trwającego 60 minut testu przy obciążeniu masą 20 kg.

W pierwszym etapie prowadzono badania, których celem było określenie wpływu charakteru chemicznego oleju podstawowego stosowanego do produkcji smarów na ich właściwości użytkowe. Wytworzono trzy serie smarów wapniowych klasy konsystencji 1, zawierające kompozycję oleju rzepakowego oraz olejów syntetycznych: adypinianu di-2-etyloheksylowego oraz dwóch gatunków syntetycznego oleju estrowego – estru trimetylolopropanu.

Następnie przy zastosowaniu analogicznych kompozycji olejów podstawowych wytworzono kolejne, modelowe partie smarów, zawierających w charakterze zagęszczacza 12-hydroksystearynian litowo-wapniowy. Smary poddano badaniom w zakresie parametrów, obejmujących właściwości reologiczne w niskich temperaturach, a także w zakresie zdolności zagęszczającej obu typów zagęszczaczy. W przypadku wybranych partii smarów wapniowych i litowo-wapniowych, wytworzonych z udziałem oleju rzepakowego i syntetycznych olejów estrowych oraz ich kompozycji, określono stabilność termooksydacyjną, stabilność mechaniczną oraz tendencję do wydzielania oleju w podwyższonych temperaturach.

Kolejny etap dotyczył badania efektywności działania w smarach dodatków uszlachetniających, tj. inhibitora utlenienia, inhibitorów korozji oraz dodatków o działaniu przeciwzużyciowym i przeciwzatarciowym. Inhibitowane próbki smarów wapniowych i litowo-wapniowych wytwarzano zgodnie z przyjętą metodyką.

Ocenę efektywności działania inhibitorów korozji w smarach wapniowych prowadzono, opierając się na aktualnie stosowanych testach stanowiskowych, z wykorzystaniem w charakterze elementów badawczych łożysk kulowych lub stożkowych. Po zakończonym cyklu badawczym określano stopień skorodowania łożysk według odpowiadającej normie skali oceny.

4.5. Wyniki badania

Wyniki badania wpływu charakteru chemicznego olejów podstawowych stosowanych w syntezie smarów wapniowych i litowo-wapniowych na ich właściwości reologiczne w niskich temperaturach przedstawiono w tabelach 4.6–4.11 oraz na rysunkach 4.1–4.6.

Stwierdzono, że smary wapniowe wytworzone z udziałem dodatku syntetycznych olejów estrowych: adypinianu di-2-etyloheksylowego i estru trimetylolopropanu – w kompozycji z olejem rzepakowym charakteryzują się zbliżonym poziomem właściwości niskotemperaturowych: penetracją w temperaturze -20°C w granicach 178–231 mm/10 (adypinian di-2-etyloheksylowy) oraz 171–229 mm/10 (ester trimetylolopropanu).

Lepkość dynamiczna w temperaturze -20°C waha się w granicach 24–126 Pas. Wartość ciśnienia przepływu smaru przez kapilarę w temperaturze -20°C wynosi 607–890 mbar.

Stosowanie w charakterze oleju podstawowego olejów syntetycznych znacznie poprawia właściwości reologiczne w niskich temperaturach, lecz obniża zdolność zagęszczającą 12-hydroksystearnianu wapnia.

Znacząco zmieniają się parametry jakościowe smarów wapniowych w niskich temperaturach w przypadku zastosowania do ich wytworzenia oleju podstawowego wyższej lepkości (tabela 4.8). Poziom lepkości strukturalnej w temperaturze -20°C wynosi 98–663 Pas, a ciśnienie przepływu waha się w granicach 1280–1740 mbar. Smary litowo-wapniowe w zakresie właściwości reologicznych w niskich temperaturach wykazują zbliżony poziom jakości w porównaniu ze smarami wapniowymi (tabele 4.9–4.11). Z uwagi na zastosowany zagęszczacz charakteryzują się wyższą, typową dla tej grupy smarów temperaturą kroplenia, tj. rzędu $130\text{--}140^{\circ}\text{C}$. Z tego względu mogą być brane pod uwagę jako środki smarowe przewidziane do stosowania w węzłach tarcia eksploatowanych w zakresie temperatur $70\text{--}80^{\circ}\text{C}$.

Tabela 4.6. Wpływ dodatku syntetycznego oleju estrowego – adypinianu di-2-etyloheksylowego w kompozycji z olejem rzepakowym na właściwości smarów wapniowych

Skład oleju bazowego – olej rzepakowy [% (m/m)] – adypinian di-2-etyloheksylowy [% (m/m)]	100 –	90 10	80 20	70 30	– 100
Ilość zagęszczacza [%]	6,5	6,9	7,5	7,6	8,2
Penetracja w temperaturze 25°C [mm/10]	331	329	327	330	320
Temperatura kroplenia [°C]	123	121	119	122	121
Penetracja w temperaturze –20°C [mm/10]	163	178	197	231	453
Ciśnienie przepływu [mbar]	1120	890	745	660	515
Lepkość dynamiczna w temperaturze –20°C [Pas]	206	126	83	59	24

Tabela 4.7. Wpływ dodatku syntetycznego oleju estrowego – estru trimetyloopropanu w kompozycji z olejem rzepakowym na właściwości smarów wapniowych

Skład oleju bazowego – olej rzepakowy [% (m/m)] – Priolube 3970 [% (m/m)]	100 –	90 10	80 20	70 30	– 100
Ilość zagęszczacza [%]	6,5	6,6	7,1	7,5	7,7
Penetracja w temperaturze 25°C [mm/10]	331	330	328	338	448
Temperatura kroplenia [°C]	123	121	125	124	127
Penetracja w temperaturze –20°C [mm/10]	163	171	201	229	448
Ciśnienie przepływu [mbar]	1120	877	690	607	495
Lepkość dynamiczna w temperaturze –20°C [Pas]	206	118	79	45	39

Tabela 4.8. Wpływ dodatku syntetycznego oleju estrowego – estru trimetylolopropanu w kompozycji z olejem rzepakowym na właściwości smarów wapniowych

Skład oleju bazowego – olej rzepakowy [% (m/m)] – Priolube 3999 [% (m/m)]	100 –	90 10	80 20	70 30	– 100
Ilość zagęszczacza [%]	5,9	6,1	6,0	6,3	6,5
Penetracja w temperaturze 25°C [mm/10]	310	323	318	333	339
Temperatura kroplenia [°C]	121	119	114	123	126
Penetracja w temperaturze –20°C [mm/10]	189	196	203	209	217
Ciśnienie przepływu [mbar]	1740	1625	1555	1474	1280
Lepkość dynamiczna w temperaturze –20°C [Pas]	663	581	494	337	98

Tabela 4.9. Wpływ dodatku syntetycznego oleju estrowego – adypinianu di-2-etyloheksylowego w kompozycji z olejem rzepakowym na właściwości smarów litowo-wapniowych

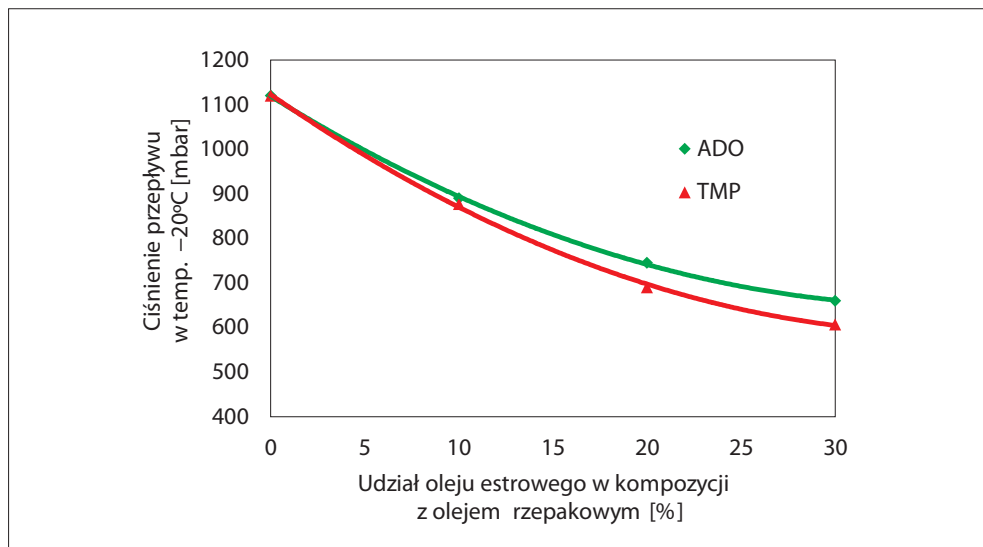
Skład oleju bazowego – olej rzepakowy [% (m/m)] – adypinian di-2-etyloheksylowy [% (m/m)]	100 –	90 10	80 20	70 30	– 100
Ilość zagęszczacza [%]	5,9	6,1	6,3	6,3	6,5
Penetracja w temperaturze 25°C [mm/10]	314	328	341	339	344
Temperatura kroplenia [°C]	141	137	138	135	129
Penetracja w temperaturze –20°C [mm/10]	155	173	189	191	229
Ciśnienie przepływu [mbar]	1060	775	691	624	506
Lepkość dynamiczna w temperaturze –20°C [Pas]	187	131	88	64	31

Tabela 4.10. Wpływ dodatku syntetycznego oleju estrowego – estru trimetylolopropanu w kompozycji z olejem rzepakowym na właściwości smarów litowo-wapniowych

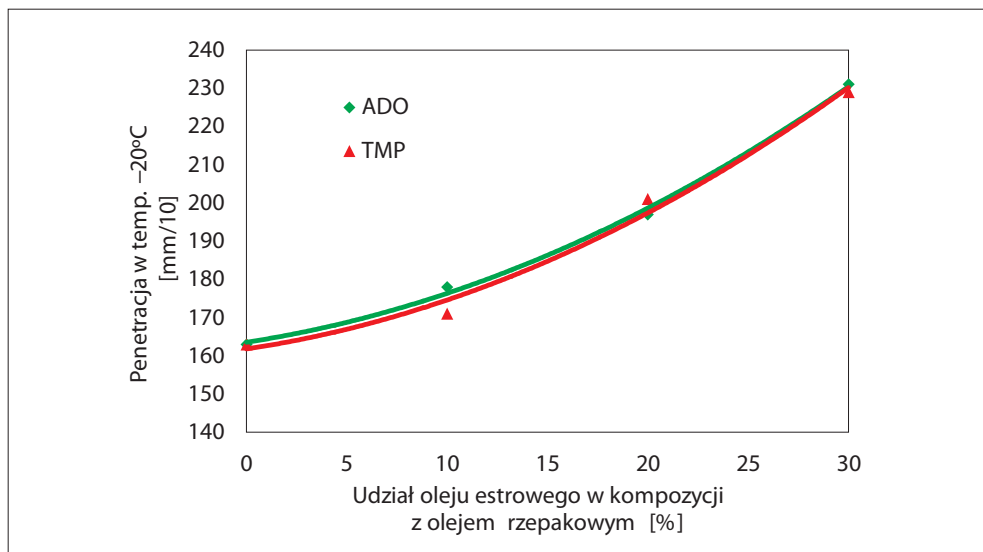
Skład oleju bazowego – olej rzepakowy [% (m/m)] – Priolube 3970 [% (m/m)]	100 –	90 10	80 20	70 30	– 100
Ilość zagęszczacza [%]	5,9	6,0	6,3	6,5	6,7
Penetracja w temperaturze 25°C [mm/10]	314	319	322	331	337
Temperatura kroplenia [°C]	141	144	139	142	145
Penetracja w temperaturze –20°C [mm/10]	155	181	188	223	237
Ciśnienie przepływu [mbar]	1060	810	735	610	522
Lepkość dynamiczna w temperaturze –20°C [Pas]	187	119	93	71	29

Tabela 4.11. Wpływ dodatku syntetycznego oleju estrowego – estru trimetylolopropanu w kompozycji z modyfikowanym olejem rzepakowym na właściwości smarów litowo-wapniowych

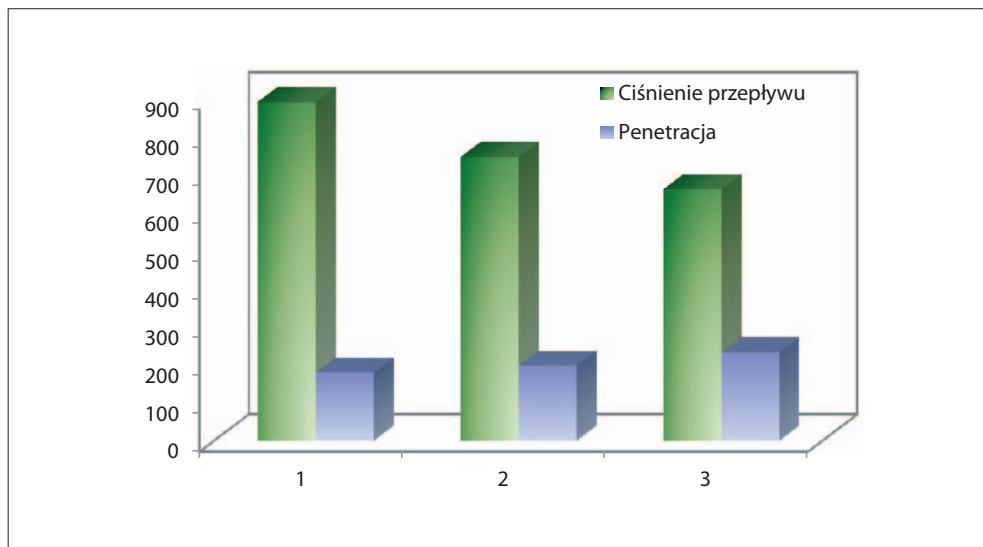
Skład oleju bazowego – modyfikowany olej rzepakowy [% (m/m)] – Priolube 3999 [% (m/m)]	100 –	90 10	80 20	70 30	– 100
Ilość zagęszczacza [%]	5,5	5,8	6,1	6,3	6,6
Penetracja w temperaturze 25°C [mm/10]	329	333	310	324	337
Temperatura kroplenia [°C]	139	141	144	143	143
Penetracja w temperaturze –20°C [mm/10]	185	190	199	214	226
Ciśnienie przepływu [mbar]	1590	1440	1322	1275	1193
Lepkość dynamiczna w temperaturze –200°C [Pas]	543	498	434	301	127



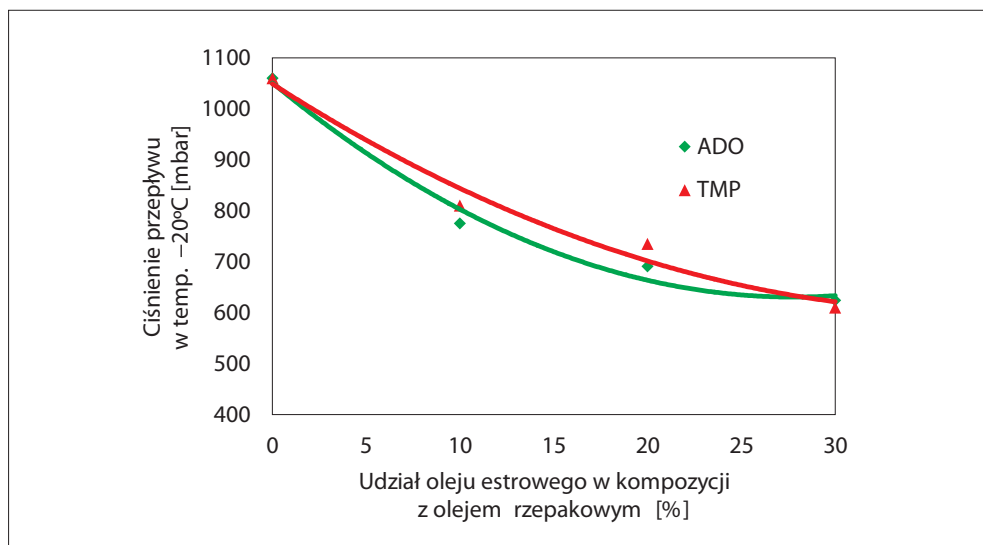
Rys. 4.1. Wpływ udziału oleju estrowego w kompozycji z olejem rzepakowym na ciśnienie przepływu smarów wapniowych w temperaturze -20°C



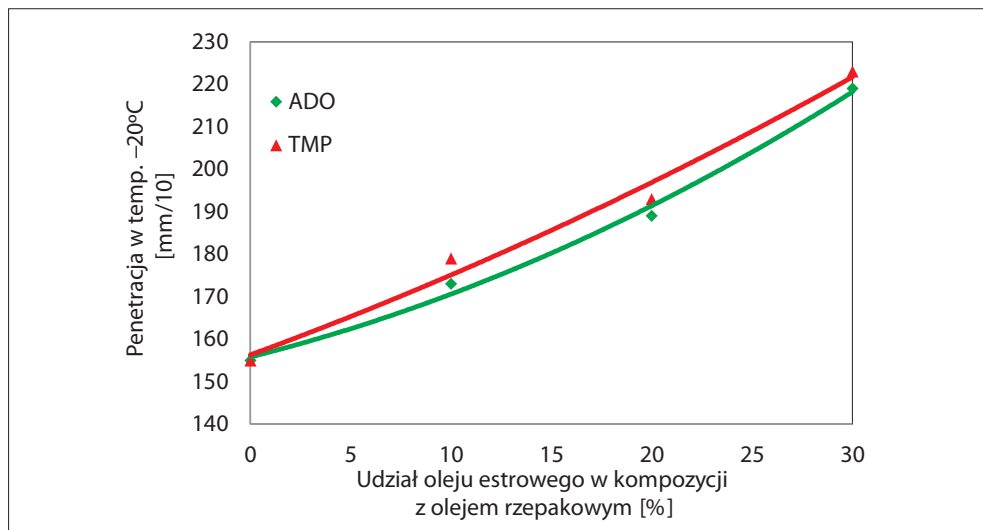
Rys. 4.2. Wpływ udziału oleju estrowego w kompozycji z olejem rzepakowym na penetrację smarów wapniowych w temperaturze -20°C



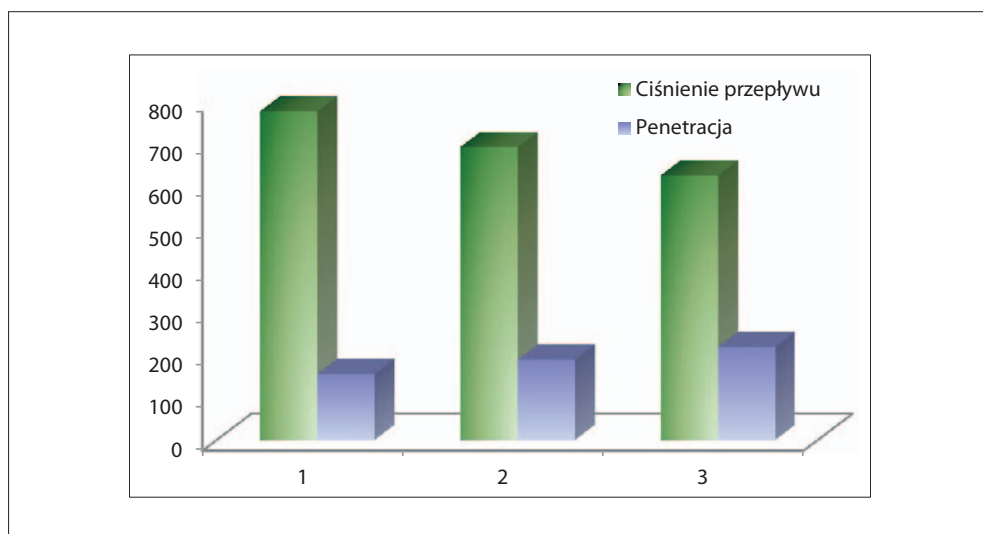
Rys. 4.3. Właściwości reologiczne smarów wapniowych w temperaturze -20°C
 1 – Kompozycja zawierająca 10% oleju estrowego i 90% oleju rzepakowego
 2 – Kompozycja zawierająca 20% oleju estrowego i 80% oleju rzepakowego
 3 – Kompozycja zawierająca 30% oleju estrowego i 70% oleju rzepakowego



Rys. 4.4. Wpływ udziału oleju estrowego w kompozycji z olejem rzepakowym na ciśnienie przepływu smarów litowo-wapniowych w temperaturze -20°C



Rys. 4.5. Wpływ udziału oleju estrowego w kompozycji z olejem rzepakowym na penetrację smarów litowo-wapniowych w temperaturze -20°C



Rys. 4.6. Właściwości reologiczne smarów litowo-wapniowych w temperaturze -20°C

1 – Kompozycja zawierająca 10% oleju estrowego i 90% oleju rzepakowego

2 – Kompozycja zawierająca 20% oleju estrowego i 80% oleju rzepakowego

3 – Kompozycja zawierająca 30% oleju estrowego

Wyniki badania modelowych partii smarów wapniowych i litowo-wapniowych pod kątem stabilności mechanicznej oraz tendencji do wydzielania oleju przedstawiono w tabelach 4.12 i 4.13.

Tabela 4.12. Właściwości smarów wapniowych wytworzonych z udziałem różnych olejów podstawowych

Skład oleju podstawowego [%]				
– olej rzepakowy	100	70	70	–
– ADO	–	30	–	–
– Priolube 3970	–	–	30	100
Penetracja w temperaturze 25°C [mm/10]	331	330	338	341
Stabilność mechaniczna, zmiana penetracji po 1000 cyklach ugniatania [%]	12,1	14,3	11,4	15,9
Tendencja do wydzielania oleju temperatura 60°C, 24 h [%]	5,9	6,6	6,1	7,2
Stabilność termooksydacyjna, spadek ciśnienia tlenu po 100 h badania w temperaturze 60°C [MPa]	0,056	0,051	0,047	0,033

Tabela 4.13. Właściwości smarów litowo-wapniowych wytworzonych z udziałem różnych olejów podstawowych

Skład oleju podstawowego [%]				
– olej rzepakowy	100	70	70	–
– ADO	–	30	–	–
– Priolube 3970	–	–	30	100
Penetracja w temperaturze 25°C [mm/10]	314	339	331	327
Stabilność mechaniczna, zmiana penetracji po 1000 cyklach ugniatania [%]	9,3	8,7	7,9	8,8
Tendencja do wydzielania oleju temperatura 60°C, 24 h [%]	5,3	5,8	5,5	5,3
Stabilność termooksydacyjna, spadek ciśnienia tlenu po 100 h badania w temperaturze 60°C [MPa]	0,050	0,045	0,043	0,039

Smary wapniowe i litowo-wapniowe klasy konsystencji 1 wytworzone z udziałem kompozycji oleju rzepakowego i syntetycznych olejów estrowych charakteryzują się stabilnością mechaniczną rzędu 12,1–15,9% (smary wapniowe) oraz 8,8–9,3% (smary litowo-wapniowe). Poziom tego parametru jakościowego należy uznać za korzystny.

Stabilność termooksydacyjna smarów, określona jako spadek ciśnienia tlenu po 100 godzinach prowadzenia testu w temperaturze 60°C, w przypadku smarów wapniowych waha się w granicach od 0,033 Pas (olej Priolube 3970) do 0,056 Pas (olej rzepakowy), natomiast smary litowo-wapniowe wykazują wartości od 0,039 Pas (Priolube 3970) do 0,050 Pas.

Przedstawione wyniki badań dają podstawę do stwierdzenia, że zastosowanie w syntezie smarów oleju podstawowego stanowiącego kompozycję oleju rzepakowego (70%) i syntetycznego oleju estrowego (30%) umożliwi uzyskanie biodegradowalnych produktów charakteryzujących się dobrą odpornością na procesy starzenia, na poziomie konwencjonalnych smarów łożyskowych wytwarzanych z udziałem olejów naftowych zawierających przeważającą ilość struktur parafinowych.

Niewielkie zróżnicowanie obserwowano w przypadku parametru określanego jako stabilność strukturalna, tj. tendencja do wydzielania oleju w podwyższonych temperaturach. Nieco wyższe wartości odnoszące się do ilości oleju wydzielonego w toku prowadzenia testu cechują smary wapniowe zawierające olej rzepakowy i adypinian di-2-etyloheksylowy (6,1–6,6%). Smary litowo-wapniowe charakteryzują się stabilnością strukturalną rzędu 5,3–5,8%.

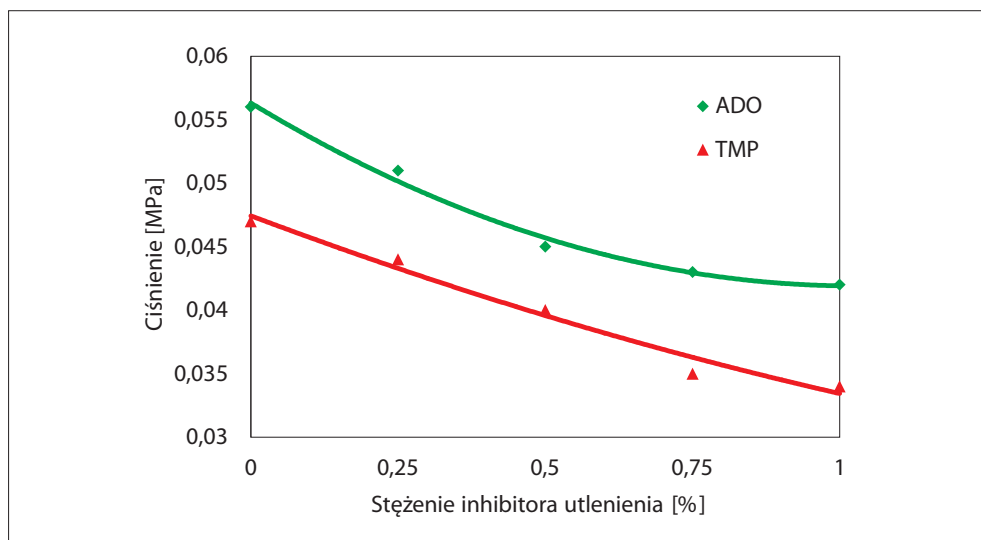
Wyniki badania efektywności działania fenolowego inhibitora utlenienia 2,6-di-tert-butylofenolu w modelowym smarach wapniowych wytworzonych z udziałem oleju rzepakowego oraz kompozycji oleju rzepakowego i estru trimetylopropanu przedstawiono w tabelach 4.14 i 4.15 oraz na rysunku 4.7. Badania prowadzono w bombie tlenowej (Norma Hoffman) w temperaturze 60°C, zgodnie z przyjętą metodyką.

Tabela 4.14. Wpływ stężenia inhibitora utlenienia BHT na stabilność termooksydacyjną smarów wapniowych wytworzonych z udziałem oleju rzepakowego

	Smar nieinhibowany	Stężenie inhibitora [%]			
		0,25	0,50	0,75	1,0
Stabilność termooksydacyjna, spadek ciśnienia tlenu po 100 godzinach testu w temperaturze 60°C [MPa]	0,056	0,051	0,045	0,049	0,042

Tabela 4.15. Wpływ stężenia inhibitora utlenienia BHT na stabilność termooksydacyjną smarów wapniowych wytworzonych z udziałem kompozycji oleju rzepakowego i oleju estrowego

	Smar nieinhibowany	Stężenie inhibitora [%]			
		0,25	0,50	0,75	1,0
Stabilność termooksydacyjna, spadek ciśnienia tlenu po 100 godzinach testu w temperaturze 60°C [MPa]	0,047	0,044	0,040	0,031	0,033



Rys. 4.7. Wpływ stężenia fenolowego inhibitora utlenienia na stabilność termooksydacyjną smarów wapniowych

Na podstawie przedstawionych wyników stwierdzono, że inhibitor utlenienia BHT jest efektywnie działającym dodatkiem umożliwiającym podwyższenie stabilności termooksydacyjnej smarów wapniowych.

W warunkach prowadzonego testu spadek ciśnienia obserwowany w przypadku smarów z dodatkiem inhibitora BHT w ilości 0,75% wynosi 0,049 MPa (smar wapniowy

zawierający olej rzepakowy) oraz 0,031 MPa (smar wapniowy wytworzony z udziałem kompozycji oleju rzepakowego i estru TMP). Dynamika inhibitowania procesów utlenienia w obu seriach smarów jest na zbliżonym poziomie. W statycznych warunkach modelowania procesów utlenienia optymalny poziom inhibitora BHT wynosi w granicach 0,75–1,0%.

W tabelach 4.16–4.19 przedstawiono wyniki badań właściwości przeciwkorozyjnych smarów wapniowych inhibitowanych przy zastosowaniu dinonylnaftalenosulfonianu wapnia i kwaśnego estru alkenobursztynowego.

Stopień skorodowania elementów badawczych określano w pięciopunktowej skali, zgodnie z metodyką PN-ISO 11007:2010, w której stosowane są następujące oznaczenia:

- 0 brak korozji,
- 1 ślady korozji (nie więcej niż 3 ogniska korozji o średnicy większej niż 1 mm),
- 2 słaba korozja (nie więcej niż 1% powierzchni skorodowanej),
- 3 umiarkowana korozja (więcej niż 1%, lecz nie więcej niż 5% powierzchni skorodowanej),
- 4 silna korozja (więcej niż 5%, lecz nie więcej niż 10% powierzchni skorodowanej),
- 5 bardzo silna korozja (więcej niż 10% powierzchni skorodowanej).

Norma ASTM D 1743 przewiduje dwustopniową skalę oceny stopnia skorodowania łożysk po przeprowadzonym teście, tj. brak korozji (brak śladów korozji) oraz korozja (każdy ślad korozji o rozmiarach widocznych nieuzbrojonym okiem).

W badaniach przy ocenie stopnia skorodowania łożysk dla lepszego zróżnicowania efektywności działania zastosowanych inhibitorów korozji przyjęto trzystopniową skalę oceny, stosowaną w poprzednich edycjach normy, tj.:

- 1 brak korozji,
- 2 nie więcej niż trzy punkty korozyjne o rozmiarach widocznych nieuzbrojonym okiem,
- 3 wszystkie punkty korozyjne o liczbie większej niż trzy.

Stwierdzono, że z dwóch gatunków inhibitorów korozji obojętny nonylnaftalenosulfonian wapnia charakteryzuje się wyższą efektywnością działania zarówno w odniesieniu do smarów wapniowych wytworzonych z udziałem oleju rzepakowego, jak i zawierających kompozycję oleju rzepakowego i estru TMP. Optymalny poziom dozowania nonylna-

ftalenosulfonianu wapnia w smarze, wynoszący 2% masowe (1% substancji aktywnej), umożliwia uzyskanie produktu charakteryzującego się dobrą zdolnością ochrony korozyjnej elementów łożysk.

Stwierdzono ponadto dobrą korelację wyników badań uzyskanych w testach prowadzonych w warunkach statycznych i dynamicznych.

Tabela 4.16. Efektywność działania nonyloftalenosulfonianu wapnia w smarach wapieniowych wytworzonych z udziałem oleju rzepakowego

	Smar nieinhibitory	Stężenie inhibitora [%]		
		1,0	1,5	2,0
Właściwości przeciwkorozyjne wg PN-ISO 11007:2010 (metoda dynamiczna) woda destylowana, stopień korozji	3–3–4	1–2–2	0–0–0	0–0–0
Właściwości przeciwkorozyjne ASTM D 1743:2010 (metoda statyczna) stopień skorodowania łożysk	2–3–3	1–1–2	1–2–1	1–1–1

Tabela 4.17. Efektywność działania kwaśnego estru alkenobursztynowego w smarach wapieniowych wytworzonych z udziałem oleju rzepakowego

	Smar nieinhibitory	Stężenie inhibitora [%]		
		0,05	0,10	0,20
Właściwości przeciwkorozyjne wg PN-ISO 11007:2010 (metoda dynamiczna) woda destylowana, stopień korozji	3–3–4	1–1–1	0–0–1	0–0–0
Właściwości przeciwkorozyjne wg ASTM D 1743:2010 (metoda statyczna) stopień skorodowania łożysk	2–3–3	3–3–2	2–2–2	1–1–2

Tabela 4.18. Efektywność działania nonylnaftalenosulfonianu wapnia w smarach wapniowych wytworzonych z udziałem kompozycji oleju rzepakowego i estru TMP

	Smar nieinhibitory	Stężenie inhibitora [%]		
		1,0	1,5	2,0
Właściwości przeciwkorozyjne wg PN-ISO 11007:2010 (metoda dynamiczna) woda destylowana, stopień korozji	3–3–4	2–3–3	1–1–0	0–0–1
Właściwości przeciwkorozyjne wg ASTM D 1743:2010 (metoda statyczna) stopień skorodowania łożysk	3–3–3	3–2–3	2–3–2	2–1–1

Tabela 4.19. Efektywność działania kwaśnego estru alkenobursztynowego w smarach wapniowych wytworzonych z udziałem kompozycji oleju rzepakowego i estru TMP

	Smar nieinhibitory	Stężenie inhibitora [%]		
		0,05	0,10	0,20
Właściwości przeciwkorozyjne wg PN-ISO 11007:2010 (metoda dynamiczna) woda destylowana, stopień korozji	3–3–4	3–4–3	2–2–1	1–1–1
Właściwości przeciwkorozyjne wg ASTM D 1743:2010 (metoda statyczna) stopień skorodowania łożysk	3–3–3	2–2–3	2–2–2	2–1–1



Fot. 4.1. Badanie właściwości przeciwkorozyjnych smarów łożyskowych wg ASTM D1743:2013.
Ocena stopnia skorodowania łożysk 3-3-2



Fot. 4.2. Badanie właściwości przeciwkorozyjnych smarów łożyskowych wg PN-ISO 11007:2010.
Ocena stopnia skorodowania łożysk 2-2-1

Ocena właściwości smarnych modelowych partii smarów wapniowych wytworzonych z udziałem oleju rzepakowego obejmowała określenie zdolności do przenoszenia obciążeń oraz właściwości przeciwzużyciowe. Badania prowadzono z wykorzystaniem aparatu czterokulowego, określając obciążenie zespawania oraz średnicę śladu zużycia elementów badawczych po 1-godzinym teście przy obciążeniu 20 kg. Do inhibowania smarów zastosowano dodatek siarkowy o nazwie handlowej RC 2515 oraz dodatek stanowiący ester kwasu fosforowego i alifatycznego alkoholu neutralizowany aminą. Wyniki badań przedstawiono w tabelach 4.20–4.22.

Tabela 4.20. Wpływ stężenia dodatku siarkowego na właściwości przeciwzużyciowe i przeciwzatarciowe smarów wapniowych wytworzonych z udziałem oleju rzepakowego

	Smar nieinhibowany	Stężenie dodatku [% (m/m)]		
		1,0	2,0	4,0
Właściwości przeciwzatarciowe w badaniu w aparacie czterokulowym: obciążenie zespawania [N]	1260	1410	1580	3160
Właściwości przeciwzużyciowe w badaniu w aparacie czterokulowym: średnica śladu zużycia po 1-godzinym badaniu przy obciążeniu 20 kg [mm]	0,71	0,68	0,57	0,63
Korozja na miedzi po 3-godzinym badaniu w temperaturze 60°C	1a	1b	1b	1b

Tabela 4.21. Wpływ stężenia estru kwasu fosforowego na właściwości przeciwzużyciowe i przeciwzatarciowe smarów wapniowych wytworzonych z udziałem oleju rzepakowego

	Smar nieinhibowany	Stężenie dodatku [% (m/m)]		
		0,15	0,30	0,50
Właściwości przeciwzatarciowe w badaniu w aparacie czterokulowym: obciążenie zespawania [N]	1260	1260	1410	1580

	Smar nieinhibito- wany	Stężenie dodatku [% (m/m)]		
		0,15	0,30	0,50
Właściwości przeciwzużyciowe w badaniu w aparacie czterokulowym: średnica śladu zużycia po 1-godzinym badaniu przy obciążeniu 20 kg [mm]	0,71	0,64	0,57	0,48
Korozja na miedzi po 3-godzinnym badaniu w temperaturze 60°C	1a	1a	1a	1a

Tabela 4.22. Wpływ stężenia kompozycji dodatków smarnych na właściwości przeciwzużyciowe i przeciwzatarciowe smarów wapniowych wytworzonych z udziałem oleju rzepakowego

	Smar nieinhibito- wany	Smary inhibitowane, skład dodatków [%]			
		1,0	1,0	2,0	4,0
Kompozycja dodatków smarnych: – RC 2515 – RC 3760	– –	0,15 0,15	0,5 0,5	0,15 0,15	015 015
Właściwości przeciwzatarciowe w badaniu w aparacie czterokulowym: obciążenie zespawania [N]	1260	1410	1410	1410	2820
Właściwości przeciwzużyciowe w badaniu w aparacie czterokulowym: średnica śladu zużycia po 1-godzinnym badaniu przy obciążeniu 20 kg [mm]	0,71	0,65	0,43	0,58	0,66
Korozja na miedzi po 3-godzinnym badaniu w temperaturze 60°C	1a	1a	1a	1a	1a

W ramach prowadzonego testu stwierdzono, że dobre właściwości przeciwzużyciowe i przeciwzatarciowe w smarze wapniowym wykazuje dodatek siarkowy. Niższą efektywnością działania w zakresie zdolności do podwyższania trwałości warstwy smarnej charakteryzuje się ester fosforowy. Stosowanie estru kwasu fosforowego wydaje

się optymalne w odniesieniu do smarów wapniowych, od których – z uwagi na warunki eksploatacji – wymagane są dobre właściwości przeciwwuźyciowe. Wprowadzenie do smaru wapniowego kompozycji obu typów dodatków o bardzo zróżnicowanej strukturze chemicznej jest nieskuteczne.

4.6. Podsumowanie

W nowoczesnych i perspektywicznych rozwiązaniach konstrukcyjnych maszyn i urządzeń coraz powszechniej stosowane są alternatywne środki smarowe, eliminujące lub ograniczające niebezpieczeństwo skażenia środowiska.

Podjęmowane są inicjatywy związane z opracowaniem nowych formułacji środków smarowych o korzystnej charakterystyce technicznej uwzględniające aspekty ekologiczne. Równolegle trwają procesy harmonizowania norm i przepisów prawnych w krajach europejskich.

Również w odniesieniu do smarów plastycznych, poza czynnikami technicznymi, zagadnienia degradacji biologicznej stanowią obecnie ważny element rynkowy. Możliwe jest, poprzez zastosowanie wyselekcjonowanych komponentów, projektowanie właściwej struktury smarów plastycznych i spełnienie zarówno oczekiwanych parametrów jakościowych, umożliwiających eksploatację w zróżnicowanych warunkach temperatur oraz obciążeń, jak i uzyskanie produktów smarowych akceptowanych przez środowisko.

Przeprowadzone badania wykazały, że zastosowanie w procesie wytwarzania smarów wapniowych i litowo-wapniowych kompozycji oleju rzepakowego i syntetycznego oleju estrowego umożliwia uzyskanie produktu finalnego charakteryzującego się dobrymi właściwościami reologicznymi w niskich temperaturach, a także dobrą stabilnością termooksydacyjną. Odporność na procesy starzenia można dodatkowo podwyższyć przez wprowadzenie efektywnie działającego fenolowego inhibitora utlenienia – 2,6-di-tert-butylofenolu.

Smar wapniowy zawierający dodatek dinonylnaftalenosulfonianu wapnia w warunkach prowadzonego testu zapewnia ochronę korozyjną łożysk. Stwierdzono również, że dobre właściwości przeciwwuźyciowe i przeciwzatarciowe wykazuje smar wytworzony z udziałem dodatku siarkowego. Przy poziomie dozowania dodatku wynoszącym 2% można uzyskać produkt o dobrych właściwościach smarnych.

Przedstawione wyniki mogą stanowić podstawę badań technologicznych zmierzających do uzyskania produktu komercyjnego przeznaczonego do stosowania w zróżnicowanych warunkach eksploatacji i charakteryzującego się zdolnością do degradacji biologicznej.

Literatura

- [1] Beran E.: *Wpływ budowy chemicznej bazowych olejów smarowych na ich biodegradowalność i wybrane właściwości eksploatacyjne*. Wrocław, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2008.
- [2] Shubkin R. L.: *Synthetic Lubricants and High-Performance Functional Fluids*. Marcel Dekker Inc., 1993.
- [3] Stempfel E. M.: *Practical Experience with Highly Biodegradable Lubricants, Especially Hydraulic Oils and Lubricating greases*. NLGI Spokesman 1998, vol. 62, no. 1, s. 8–22.
- [4] Fischer S., Szałajko U.: *Oleje roślinne jako substytuty środków smarowych pochodzenia naftowego*. Nafta-Gaz 2000, nr 3, s. 181–188.
- [5] Sukys D., Camino C.: *Natural Ester Biodegradable Fluids and Lubrication Trends for the Future*. NLGI Spokesman 1994, vol. 58, no. 6, s. 23–25.
- [6] Hubman R.: *Rabsöl – ein alternatives Basisöl für Schmierstoffe*. Mineraltechnik 1989, vol. 34, no. 10, s. 1–20.
- [7] Zajezińska A., Steinmec F., Trzaska E.: *Badania nad wytwarzaniem biodegradowalnych smarów plastycznych*. Nafta-Gaz 1995, nr 12, s. 506–512.
- [8] Bartz W. J.: *Comparison of Synthetic Fluids*. Lubrication Engineering 1992, no. 10, s. 765–773.
- [9] Korf J., Cristino A.: *Requirements for Environmentally Acceptable Greases According to „Blue Angel Regulation”*. NLGI Spokesman 2000, vol. 64, no. 8, s. 22–28.
- [10] Stempfel E. M., Schmid L. A.: *Biodegradable Lubricating Greases*. NLGI Spokesman 1991, vol. 55, s. 25–33.
- [11] Roers I., Rossrucker T.: *Performance and Ecology – Two Aspects for Modern Greases*. NLGI Spokesman 1995, vol. 58, no. 12, s. 8–17.
- [12] *Product review. Biodegradable fluids and Lubricants*. Industrial Lubrication and Tribology 1996, vol. 48, no. 1, s. 17–26.
- [13] Reyes-Gavilan J. L., Odoriso P.: *A Review of the Mechanism of Action of Antioxidants. Metal Deactivators and Corrosion Inhibitors*. NLGI Spokesman 2001, vol. 64, no. 11, s. 22–33.
- [14] Roehrs I., Fessenbecker A.: *A New Additive for the Hydrolytic and Oxidative Stabilization of Ester based Lubricants and Greases*. NLGI Spokesman 1997, vol. 61, no. 3, s. 10–17.
- [15] Fessenbecker A., Korf J.: *Additive für ökologisch unbedenklichere Schmierstoffe*. Tribologie und Schmierungstechnik 1995, Bd. 42, Nr. 1, s. 26–30.

- [16] Norrby T., Kopp M.: *Environmentally adapted lubricants in Swedish forest industry – a critical review and case study*. Industrial Lubrication and Tribology 2000, vol. 52, no. 3, s. 116–124.
- [17] PN-ISO 2137:2011. *Przetwory naftowe i środki smarowe – Oznaczenie stożkiem penetracji smarów plastycznych i petrolatum*.
- [18] PN-ISO 2176:2011. *Przetwory naftowe – Smary plastyczne – Oznaczenie temperatury kroplenia*.
- [19] PN-ISO 13737:2011. *Przetwory naftowe i środki smarowe – Pomiar penetracji smarów plastycznych w niskich temperaturach penetrometrem ze stożkiem*.
- [20] PN-C-04146:1963. *Przetwory naftowe – Pomiar lepkości strukturalnej smarów stałych*.
- [21] DIN 51805-2:2024. *Prüfung von Schmierstoffen – Bestimmung des Fließdruckes von Schmierfetten mit dem Verfahren nach Kesternich – Teil 2: Automatisches Verfahren*.
- [22] PN-C-04143:1956. *Przetwory naftowe – Smary stałe – Badanie odporności na utlenianie*.
- [23] PN-C-04144:1962. *Przetwory naftowe – Oznaczenie stabilności mechanicznej smarów stałych*.
- [24] PN-V-04144:1962. *Przetwory naftowe – Badanie wydzielania się oleju ze smaru w wysokich temperaturach*.
- [25] PN-ISO 11007:2010. *Przetwory naftowe i środki smarowe – Badanie własności przeciwkorozyjnych smarów plastycznych metodą dynamiczną*.
- [26] ASTM D 1743:2013. *Znormalizowana metoda oznaczania zdolności smarów do ochrony przed korozją*.
- [27] PN-ISO 20623:2009. *Przetwory naftowe i produkty podobne – Oznaczenie właściwości przeciwzatarciowych i przeciwzużyciowych cieczy – Metoda czterokulowa (warunki europejskie)*.

Rozdział 5

Badania biodegradowalności smarów plastycznych

Prowadzona od szeregu lat polityka proekologiczna oraz wprowadzane nakazy prawne stanowią czynniki promujące rozwój produkcji i stosowania biodegradowalnych środków smarowych, w tym również smarów plastycznych. Takimi działaniami są między innymi alternatywne, tzw. czyste, technologie oraz wdrażanie programów przyznających substancjom ekoetykiety (Ecolabel).

Współczesne wymagania stawiane środkom smarowym, obok podstawowych parametrów eksploatacyjnych, obejmują również wysoką zdolność do biodegradacji oraz nietoksyczność produktów odbudowy. Stwarza to konieczność przeprowadzenia długotrwałych testów badawczych uwzględniających zróżnicowane warunki, takie jak różna aparatura, czas prowadzenia testu, stężenie badanej substancji, ilość, rodzaj i pochodzenie użytego inoculum oraz kryteria oceny podatności na biodegradację.

Większość stosowanych testów opracowana została do oceny tlenowej biodegradowalności związków organicznych rozpuszczalnych w wodzie, w tym dla indywidualnych substancji. Są one jednak wykorzystywane również do oceny różnych preparatów chemicznych, stanowiących mieszaniny związków, w tym nierozpuszczalnych w wodzie.

W rozdziale 5 przedstawiono wyniki badań degradacji biologicznej wapniowego smaru plastycznego opracowanego w INiG – PIB w ramach projektu Program Operacyjny Innowacyjna Gospodarka, finansowanego przez Ministerstwo Rozwoju Regionalnego. Badania obejmowały określenie biodegradowalności w glebie oraz tlenowej biodegradowalności w środowisku wodnym.

W wyniku badania biodegradowalności smaru w glebie stwierdzono, że całkowity rozkład (100% mineralizacji) próbki zawierającej 100 mg smaru/kg suchej gleby nastąpił po 80 dniach. Przy poziomie stężenia 400 mg smaru/kg suchej gleby po 128 dniach prowadzenia testu stopień mineralizacji wyniósł 75%.

W toku 28-dniowego badania podatności próbki smaru na ostateczną biodegradację tlenową w środowisku wodnym w temperaturze 20°C metodą respirometrii manometrycznej, zgodnie z metodą EEC nr C.4-D, stwierdzono, że w 10. dniu okresu, tzw. 10-dniowego okna, rozkład osiągnął 67,6%, a po 28 dniach badania wyniósł 75%. Oznacza to, że smar wykazuje wysoką podatność na biodegradację tlenową w środowisku wodnym.

Chapter 5

Examining biodegradability of lubricating greases

Carried on for years the environmental policy and introduced legal orders are factors that promote the development of production and application of biodegradable lubricants including lubricating greases. Such activities are, inter alia, alternative, so-called clean technologies and the implementation of programmes for awarding ecolabels to substances.

Contemporary requirements set to lubricants, besides the basic operational parameters, also include a high ability to biodegradation and non-toxicity of recovery products. This creates the need to carry out long-term tests, taking into account the diverse conditions such as different apparatus, duration of the test, the concentration of the test substance, quantity, nature and origin of inoculum, the criteria for assessing biodegradability.

Most of the tests used is designed to assess the aerobic biodegradability of water soluble organic compounds, including individual substances. However, they are also used to evaluate various chemical preparations, which are mixture of compounds, including these insoluble in water.

The article reports the results of the studies on degradation of calcium grease, developed in the Oil and Gas Institute -National Research Institute in the framework of a project financed by the Ministry of Regional Development in the Innovative Economy Operational Programme. The study included the determination of biodegradability in soil and aerobic biodegradability in the aquatic environment.

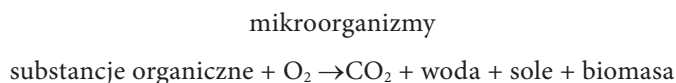
As a result of the study on biodegradability of grease in the soil it was found that for the sample containing 100 mg grease/kg dry soil, the total degradation (100% mineralization) occurred after 80 days. At a concentration of 400 mg grease/kg dry soil, after 128 days of the test conduct, the degree of mineralization was 75%.

In the course of the 28-day study on ultimate aerobic biodegradability in aquatic environment of a lubricant sample at a temperature of 20°C by manometric respirometry test (Method C.4-D) it was found that in “ten-day-widow”, the biodegradation reached 67,6% and after 28 days of study – 75%. This means that the grease has a high aerobic biodegradability in the aquatic environment.

5.1. Metody oceny stopnia degradacji środków smarowych

Zagadnienia biodegradacji środków smarowych stają się w ostatnich latach jednym z podstawowych problemów związanych z ochroną środowiska; dotyczy to wszystkich środków smarowych, które mogą przedostawać się do gleby i wód gruntowych w wyniku niekontrolowanych wycieków lub środków smarowych stosowanych w postaci emulsji wodno-olejowych lub olejów hydraulicznych.

Biodegradowalność, tj. możliwość biologicznej odbudowy, definiuje się jako zdolność związków chemicznych do rozkładu pod wpływem biologicznego działania żywych organizmów [1–5]. Biodegradacja obejmuje stadium minimalnej transformacji cząsteczek z zachowaniem właściwości fizycznych do całkowitej mineralizacji do CO₂ i H₂O wg schematu:



Do oznaczania stopnia degradacji substancji organicznych stosowane są różne procedury badawcze. Ogólna zasada badania jest oparta na mineralizacji próbek do CO₂ i H₂O. Jako kryterium oceny przyjmuje się ilość dwutlenku węgla wytworzonego przez mikroorganizmy lub ilość pobranego tlenu, względnie ubytek substancji organicznej zawierającej węgiel [1, 6].

Większość procedur testowych opracowana została do oceny tlenowej biodegradowalności związków organicznych rozpuszczalnych w wodzie, w tym dla indywidualnych substancji. Są one jednak wykorzystywane również do oceny różnych preparatów chemicznych, stanowiących mieszaniny związków, w tym nierozpuszczalnych w wodzie [6].

Poniżej przedstawiono zestawienie testów stosowanych do oceny szybkiej biodegradowalności (*ready biodegradability*) i potencjalnej biodegradowalności (*inherent biodegradability*) [6].

A. Testy do oceny szybkiej biodegradowalności

- 1) PN-EN ISO 7827. *Jakość wody – oznaczanie całkowitej biodegradacji związków organicznych w środowisku wodnym. Metoda z oznaczaniem węgla organicznego.* (OECD 301 A. DOC Die-Away Test)

- 2) PN-EN ISO 9439. *Jakość wody – oznaczanie całkowitej tlenowej biodegradacji związków organicznych w środowisku wodnym. Metoda z oznaczeniem wytworzonego CO₂. (OECD 301 B. CO₂ Evolution Test)*
- 3) OECD 301 C MITI I Test (brak krajowego odpowiednika)
- 4) PN-EN ISO 10707. *Jakość wody – oznaczanie całkowitej tlenowej biodegradacji związków organicznych w środowisku wodnym. Metoda z oznaczeniem biochemicznego zapotrzebowania tlenu. (OECD 301 D. Closed Bottle Test)*
- 5) PN-EN ISO 7827. *Jakość wody – oznaczanie całkowitej tlenowej biodegradacji związków organicznych w środowisku wodnym. Metoda z oznaczeniem rozpuszczonego węgla organicznego. (OECD 302 E. Modified OECD Screening Test)*
- 6) PN-EN ISO 9408. *Jakość wody – oznaczanie całkowitej tlenowej biodegradacji związków organicznych w środowisku wodnym. Metoda z oznaczeniem biochemicznego zapotrzebowania tlenu w zamkniętym respirometrze. (OECD 301 F. Manometric Respirometry Test)*
- 7) PN-EN ISO 14593:2006(U). *Jakość wody – oznaczanie całkowitej biodegradacji tlenowej związków organicznych w środowisku wodnym. Metoda oznaczania węgla nieorganicznego w naczyniach szczelnie zamkniętych (test gazowego CO₂ nad roztworem). (OECD 310. CO₂ Headspace Test)*

B. Standardowe testy do badania potencjalnej biodegradowalności

- 1) PN-EN ISO 9887. *Jakość wody – oznaczanie tlenowej biodegradacji związków organicznych w środowisku wodnym. Półciąglą metoda osadu czynnego SCAS. (OECD 302 A. Zmodyfikowany test SCAS)*
- 2) PN-EN ISO 9888. *Jakość wody – oznaczanie całkowitej tlenowej biodegradacji związków organicznych w środowisku wodnym. Metoda Zahn-Wellens. (OECD 302 B. Zmodyfikowany test Zahna-Wellensa)*
- 3) OECD 302 C. Zmodyfikowany test MITI II. Stosowany w Japonii (brak krajowego odpowiednika)
- 4) OECD 302 D (draft – projekt). Test CONCAWE (brak krajowego odpowiednika)

Wymienione metody badania i oceny biodegradacji wykorzystywane są w zróżnicowanych warunkach, uwzględniających używaną aparaturę, czas trwania testu, stężenie badanej substancji oraz ilość, rodzaj i pochodzenie użytego inoculum, skład podłoża mi-

neralnego, stosowane substancje wzorcowe, metody pomiaru stopnia degradacji, kryteria oceny podatności na biodegradację [1, 6].

Różne warunki prowadzenia testu w poszczególnych metodach mogą powodować różnice w ocenie liczbowej stopnia biodegradacji. Potwierdzają to dane literaturowe odnoszące się do wyników oznaczania stopnia degradacji dwóch wybranych estrów, typu polioleopentytowych, stanowiących produkty estryfikacji kwasów karboksylowych o krótkich łańcuchach i alkoholi: estru A – trimetylopropanu i estru B – pentaerytrytolu [1]:

	Metoda testowania	
	CEC L-33-A-93	MITI II
% biodegradacji estru A.....	98.....	19
% biodegradacji estru B.....	96.....	26

Badanie biodegradowalności środków smarowych nie jest łatwe, gdyż większość olejów smarowych należy do substancji słabo rozpuszczalnych w wodzie, np. syntetyczne oleje estrowe charakteryzują się rozpuszczalnością poniżej 1 mg/l [6, 7], a zalecane stężenia substancji badanej w roztworach testowych są większe od limitu rozpuszczalności olejów. Ponadto oleje są zazwyczaj mieszaniną związków o różnej budowie chemicznej. Dlatego wymagany jest wnikliwy dobór testu do oceny biodegradowalności i zastosowanie dodatkowej procedury przygotowania roztworów testowych z badanymi olejami, zgodnie z ISO 10634 [8].

Testy OECD 301 A i E oraz 302 A i B oparte są na analizie zmian zawartości rozpuszczonego węgla organicznego (RWO) w testowanym roztworze, a testy OECD 301 C i 302 C zostały opracowane do stosowania w Japonii (MITI I i II).

Do oceny szybkiej biodegradacji wykorzystywane są testy OECD 301 D i F – oparte na analizie BZT/TZT oraz testy OECD 301 B i 310, bazujące na analizie CO₂, a także test przesiewowy do oceny potencjalnej biodegradowalności zaproponowany jako draft OECD 302 D [9], występujący pod nazwą CONCAWE Test.

Spośród wymienionych testów serii OECD 301 oraz testu OECD 310 przydatnych do oznaczania całkowitej biodegradowalności olejów smarowych preferowane są testy mierzące wytwarzanie CO₂, jako dające jednoznaczny miarę rozkładu biologicznego. Ich wada polega na tym, że do określenia zasięgu biodegradacji wymagana jest znajomość zawartości węgla organicznego w oleju. W przypadku środków smarowych do oznaczenia wstępnej biodegradacji stosuje się metodykę CEC L-33-A-93 [10], zaś badania szybkiej biodegra-

dowalności (*ready biodegradability*) prowadzone są według testu ISO 9439 (OECD 301 B) oraz testu ISO 14594 (OECD 310).

5.2. Charakterystyka techniczna opracowanego w INiG – PIB biodegradowalnego smaru wapniowego Bio

Na podstawie prowadzonych w INiG – PIB badań w ramach projektu Program Operacyjny Innowacyjna Gospodarka, finansowanego przez Ministerstwo Rozwoju Regionalnego, a także w ramach programu badań własnych opracowano w skali laboratoryjnej technologię wytwarzania biodegradowalnego smaru wapniowego. Produkt ten został przewidziany do stosowania w układach jezdnych pojazdów szynowych eksploatowanych w kolejnictwie i komunikacji miejskiej. Z uwagi na rozwiązania konstrukcyjne systemów smarowania, w które wyposażone są układy jezdne pojazdów, opracowano smar w dwóch klasach konsystencji, tj. w klasie 0 i klasie 1, umożliwiającym zaaplikowanie poprzez centralne systemy smarowania. Charakterystykę smarów, dla których przyjęto nazwę „Smar Bio”, przedstawiono w tabeli 5.1.

Tabela 5.1. Podstawowe parametry jakościowe biodegradowalnych smarów wapniowych

	Smar Bio klasa kons. 0	Smar Bio klasa kons. 1	Metody badań
Penetracja w temperaturze 25°C [mm/10]	368	409	PN-ISO 2137:2011
Temperatura kroplenia [°C]	92	94	PN-ISO 2176:2011
Odporność na działanie wody w temperaturze 38°C w czasie 1 godziny, ubytek smaru [%]	16,7	–	PN-ISO 11009:2011
Odporność na działanie wody metodą statyczną	odporny	odporny	DIN 51807 cz. 1
Właściwości przeciwkorozyjne, badanie w temperaturze 100°C w czasie 24 godzin	brak korozji	brak korozji	PN-C-04093:1985 metoda B

	Smar Bio klasa kons. 0	Smar Bio klasa kons. 1	Metody badań
Aktywność wobec miedzi: badanie w temperaturze 100°C w ciągu 3 godzin, stopień korozji	1b	1b	PN-C-04093:1985 metoda A
Penetracja w temperaturze –20°C [mm/10]	193	222	PN-ISO 2137:2011
Właściwości przeciwzatarciowe w badaniu z zastosowaniem aparatu czterokulowego, obciążenie zespawania [kG]	250	250	PN-EN-ISO 20623:2010
Właściwości przeciwzużyciowe w badaniu z zastosowaniem aparatu czterokulowego, średnica śladu zużycia, mm	0,55	0,53	PN-EN-ISO 20623:2010
Odporność na utlenianie w temperaturze 60°C w czasie 100 godzin, spadek ciśnienia [MPa]	0,023	0,031	PN-C-04143:1956

Zakres badań smarów, obok podstawowych parametrów, obejmował również pomiar stopnia degradacji biologicznej. Badanie takie przeprowadzono w Instytucie Przemysłu Organicznego w Warszawie w ramach zlecenia INiG – PIB Nr TO-942/26/100 z 7 września 2011 r. Określono biodegradowalność smaru w glebie w temperaturze 20°C oraz tlenową biodegradowalność w środowisku wodnym.

5.3. Badanie biodegradacji smaru wapniowego Bio w glebie

Procedura badawcza

Badania podatności na rozkład biologiczny prowadzono z zastosowaniem testu respirometrii manometrycznej, stanowiącego zmodyfikowany test OECD 301 F [11, 12]. Polega on na pomiarze, w standardowych warunkach, szybkości rozkładu substancji

w środowisku. Powstający dwutlenek węgla (CO₂) jest wiązany za pomocą pochłaniacza (roztwór wodorotlenku potasowego lub wapno sodowane ze wskaźnikiem nasycenia). W ten sposób w przestrzeni gazowej zamkniętego naczynia reakcji następuje spadek ciśnienia proporcjonalny do oddychania gleby. Pojęcie „oddychania gleby” zawiera w sobie całkowitą wymianę gazową przemiany materii w glebie, głównie tlenowej, ale także i beztlenowej. Zasada pomiaru oddychania gleby oparta jest na niemieckiej normie DIN 19737 [13, 14, 15].

System badawczy – inoculum

Do badań użyto aktywnej biologicznie piaszczysto-ilastej gleby, zakupionej w niemieckiej firmie LUFÄ Speyer. Charakterystykę gleby przedstawiono w tabeli 5.2.

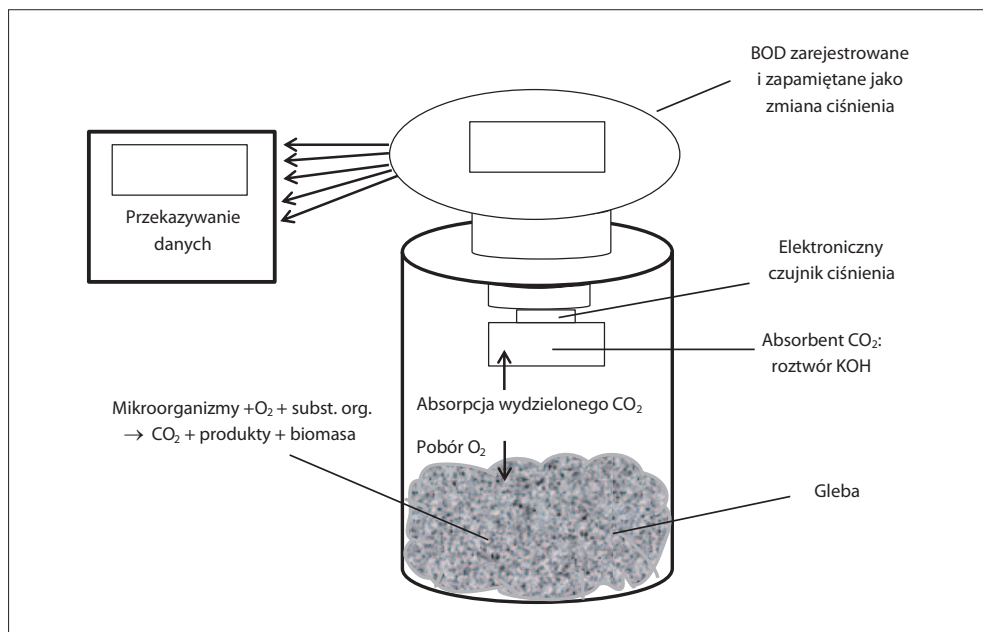
Tabela 5.2. Charakterystyka gleby stosowanej w badaniach

Nr próbki, oznaczenie	F2.234.11 24.08.11
Zawartość węgla organicznego [%]	1,87±0,20
Zawartość azotu [%]	0,17±0,02
Zawartość cząstek gleby <0,02 mm [%] (wg specyfikacji firmy LUFÄ Speyer)	13,9±2,2
pH	5,5±0,2
Rozmiar cząstek gleby (wg USDA) [%]	
– poniżej 0,002 mm	6,8±1,3
– 0,002–0,05 mm	12,6±1,7
– 0,05–2,0 mm	80,6±2,6
Wchłanianie wody [g/100 g]	44,4±6,0

Układ pomiarowy

W badaniach wykorzystywano układ pomiarowy obejmujący: urządzenie – sterownik BSB/BOD Sensomat, czujnik różnicy ciśnienia Sensor-IP, naczynie z pochłaniaczem CO₂, element łączący oraz naczynie reakcji. Pomiar w układzie zamkniętym jest niezależny

od ciśnienia powietrza atmosferycznego (zasada manometryczna). Naczynia pomiarowe umieszcza się w termostacie powietrznym. Schemat głowicy pomiarowej przedstawiono na rys. 5.1.



Rys. 5.1. Schemat głowicy pomiarowej – badanie biodegradowalności w glebie

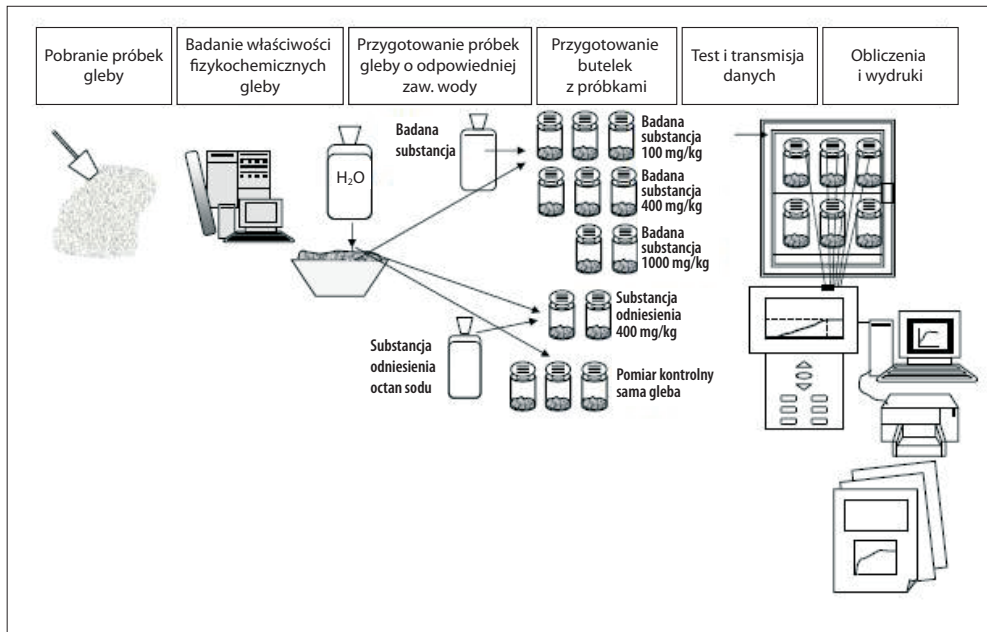
Sposób prowadzenia pomiaru

Przed wykonaniem pomiaru dokonywano wstępnej obróbki próbki gleby, polegającej na przesianiu jej przez sito o boku oczka kwadratowego 2 mm i ustaleniu wilgotności próbki na poziomie 55% ±10% całkowitej pojemności wodnej gleby (WHK), a następnie oznaczano zawartość suchej masy, objętość gleby w próbce po ustaleniu wilgotności, a także określano wolną objętość gazu w naczyniu pomiarowym. Na podstawie uzyskanych parametrów obliczano wartość respiracji gruntu za pomocą równań powołanych w normie.

Próbkę smaru wprowadzano do 50 g (w przeliczeniu na suchą glebę) próbek gleby w takiej ilości, aby otrzymać określone stężenie smaru w glebie: 100, 400 i 1000 mg/kg suchej gleby. Następnie dodawano wodę w ilości umożliwiającej uzyskanie wilgotności

gleby równej 55% wartości retencji wodnej. W przypadku stosowanej w badaniach gleby było to 24,4 g wody/100 g suchej gleby (19,6%). Próbkę umieszczano w butelkach pomiarowych i inkubowano w temperaturze 20°C w warunkach aerobowych w zaciemnieniu.

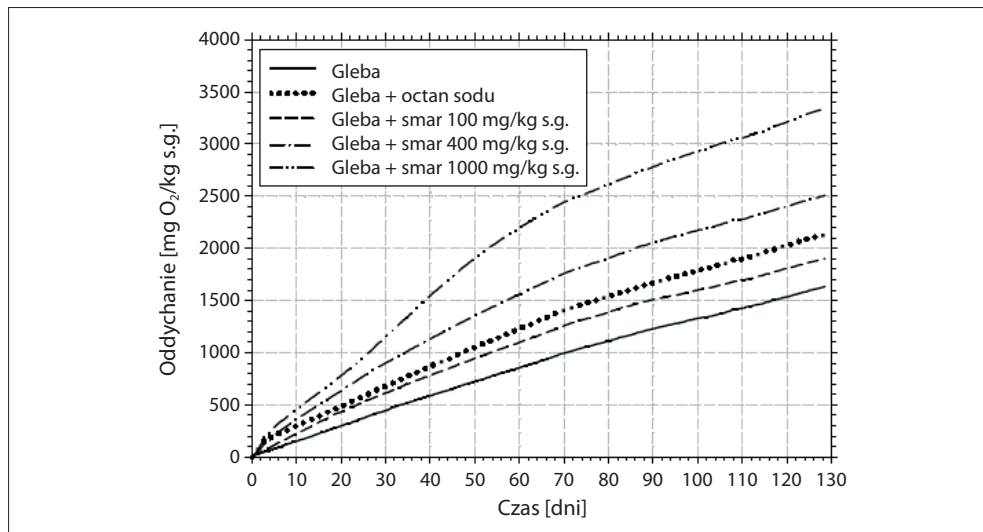
W okresie 7–10 dni stosowano technikę powtórnego napowietrzania. Metoda polegała na krótkotrwałym otwarciu naczynia z próbką przed osiągnięciem górnej granicy zakresu, wskutek czego odnawiała się początkowa zawartość tlenu, a jednocześnie dokonywano wymiany zużytego pochłaniacza CO₂. Zmierzone wartości otrzymane po napowietrzeniu układu były dodawane do otrzymanych przed napowietrzeniem. Równoległe prowadzono badania aktywności oddychania gleby bez udziału substancji testowej. W charakterze substancji odniesienia stosowano octan sodu. Zużycie tlenu wyznaczano przez pomiar spadku ciśnienia tlenu w butelkach pomiarowych. Zmierzona wartość ciśnienia zostaje zarejestrowana w głowicy pomiarowej urządzenia rejestrującego i każdorazowo wysyłana do urządzenia sterującego poprzez transmisję falami podczerwonymi. Uwolniony dwutlenek węgla jest absorbowany w roztworze wodorotlenku potasu. Opierając się na uzyskanych danych, obliczano wartość BZT (biochemiczne zapotrzebowanie na tlen) oraz stopień degradacji biologicznej. Schemat procedury testu przedstawiono na rysunku 5.2.



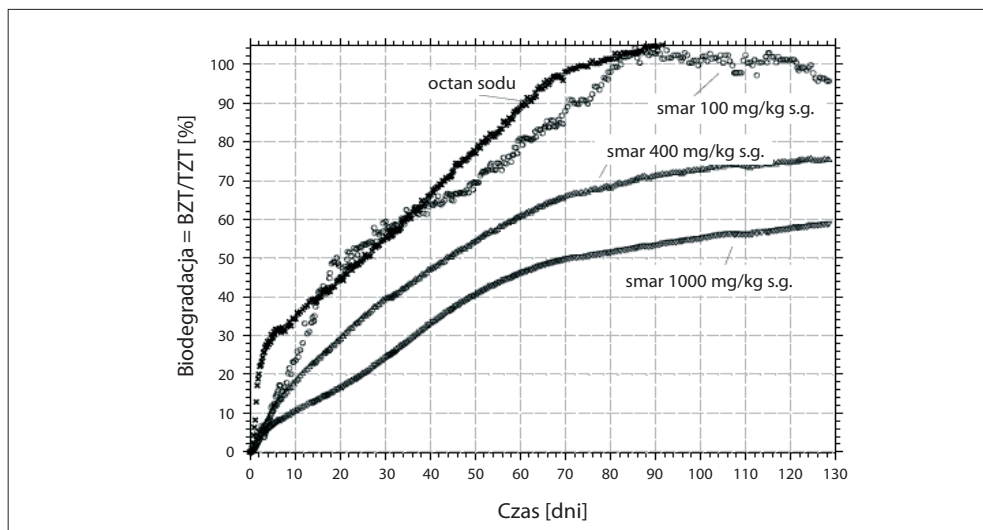
Rys. 5.2. Schemat badań oddychania gleby i biodegradacji smaru

Wyniki badania

Przebieg oddychania gleby oraz biodegradacji w glebie przedstawiono na rysunkach 5.3 i 5.4.



Rys. 5.3. Przebieg oddychania gleby oraz gleby z substancją odniesienia (octan sodu) i gleby zawierającej smar o różnicowanym początkowym poziomie stężenia



Rys. 5.4. Przebieg biodegradacji w glebie substancji odniesienia (octan sodu) oraz smaru o różnym początkowym stężeniu w glebie

5.3. Badanie biodegradacji smaru wapniowego Bio w środowisku wodnym

Procedura badawcza

Badania w zakresie określenia tlenowej biodegradowalności smaru prowadzono według metody respirometrii manometrycznej wg EEC C-4/OECD 301 F [16].

Zasada badania podatności na biodegradację substancji chemicznych metodą respirometrii manometrycznej polega na inkubowaniu w warunkach aerobowych (tlenowych), przy ciągłym mieszaniu w stałej temperaturze ($22^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$) przez okres 28 dni, znanego materiału badanego (zwykle 100 mg/dm^3 o teoretycznym zapotrzebowaniu na tlen co najmniej 100 mg TZT/dm^3 substancji będącej jedynym źródłem węgla organicznego) przy odpowiedniej ilości inoculum – do 30 mg s.m./dm^3 i roztworu pożywki mineralnej w zamkniętych szczelnie naczyniach respirometru.

W warunkach aerobowych mikroorganizmy inoculum rozkładają substancje organiczne, zużywając tlen. Uwalniający się dwutlenek węgla jest pochłaniany w roztworze wodorotlenku potasu.

System badawczy – inoculum

Osad czynny został pobrany z napowietrzanego zbiornika Oczyszczalni Ścieków „Czajka” w Warszawie. Częstki osadu o rozmiarach powyżej $200 \mu\text{m}$ usunięto przez sączenie. Tak przygotowany osad przemywano pożywką i umieszczano w laboratoryjnej oczyszczalni ścieków, zasilanej sztucznym ściekiem o składzie według dyrektywy 67/5548/EWG załącznik C.10 – badania symulacyjne osadu czynnego [17].

Zasada metody

Biodegradacja określana jest przez automatyczne oznaczanie zużycia tlenu (dzięki zastosowanemu typowi respirometru zmiana ciśnienia jest wyrażana bezpośrednio w mg/dm^3 biochemicznego zapotrzebowania na tlen – BZT). Ilość tlenu pobranego przez mikroorganizmy inoculum podczas biodegradacji materiału badanego (po korekcie wynikającej z porównania ze ślepą próbą wykonaną równoległe) wyraża się jako procent teoretycznego zapotrzebowania na tlen (TZT), obliczonego ze wzoru chemicznego związku lub chemicznego zapotrzebowania na tlen (ChZT). Badanie prowadzone jest w okresie 28 dni.

Układ pomiarowy

Zastosowano układ pomiarowy wyposażony w następującą aparaturę:

- zamknięty respirometr do oznaczania BZT WTW OxiTop OC 110;
- szafa termostatyczna WTW TS 606 CZ-G/3-VAR;
- elektroniczny rejestrator temperatury EBI-2T-F produkcji Ebro GmbH & Co.KG;
- pehametr – wielofunkcyjny przyrząd mikrokomputerowy ELMETRON CX-551;
- komputer wraz z programem do opracowania wyników;
- robot laboratoryjny (do wymieszania i uśrednienia inoculum).

Warunki badania:

- początkowe stężenie materiału badanego medium: 100 mg/dm³;
- objętość roztworu w butelce: 0,164 dm³;
- TZT materiału badanego: 2,90 ±0,06 mg O₂/mg materiału badanego;
- stężenie zawieszonych cząstek stałych inoculum w mieszaninie: 30 mg/dm³.

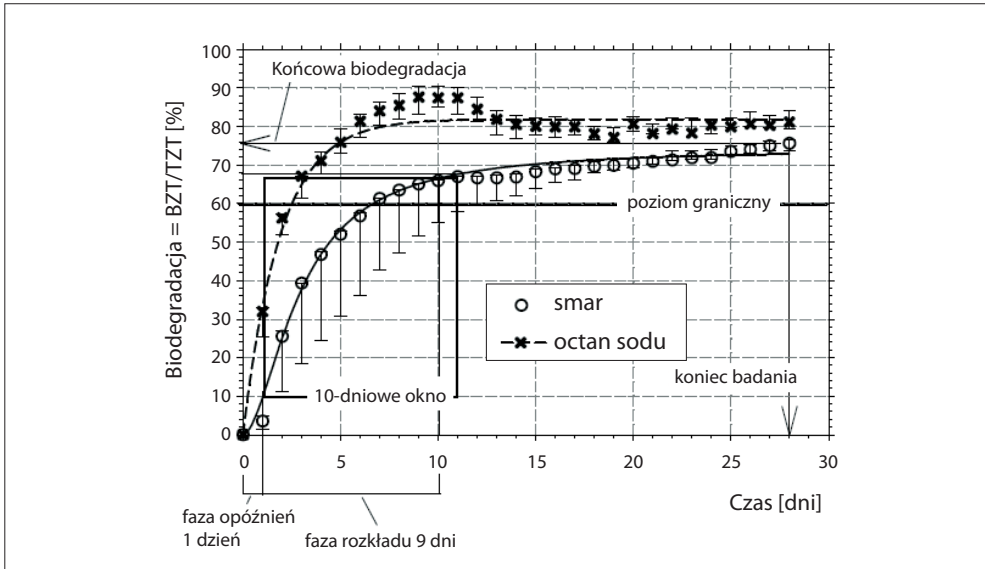
Wykonanie oznaczenia

Oznaczenie zapotrzebowania na tlen w respirometrze prowadzono zgodnie ze Standardową Procedurą Roboczą SPR/BS₄/01/b: *Badanie przesiewowe wysokiej podatności na biodegradację substancji w tlenowym środowisku wodnym metodą respirometrii manometrycznej* [18].

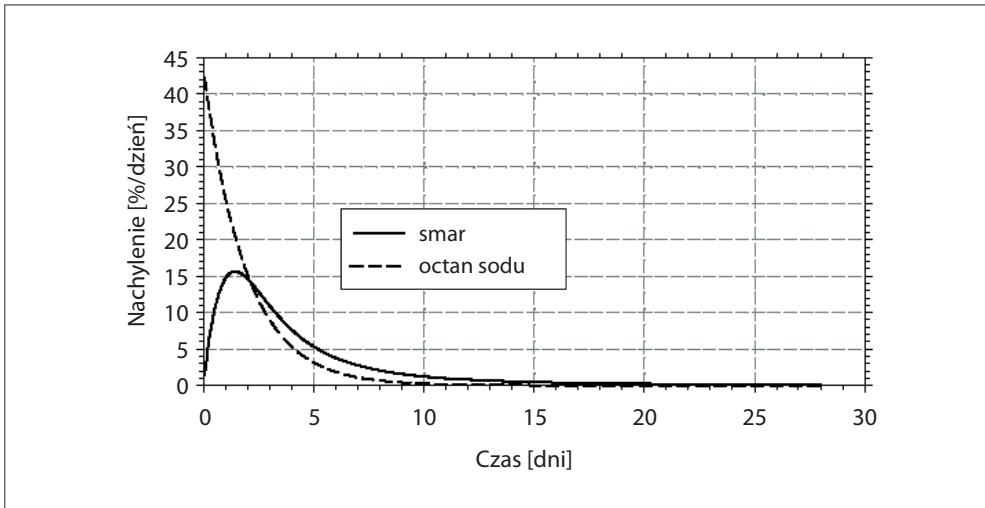
Do obliczeń i sporządzania wykresów zastosowano program Sigma Plot 9.0 firmy SYSTAT Software, Inc.

Wyniki badania

Wyniki badania, obejmujące pobór tlenu, przebieg biodegradacji smaru oraz przebieg nachylenia krzywej biodegradacji smaru w czasie, przedstawiono w tabeli 5.3 oraz na rysunkach 5.5 i 5.6.



Rys. 5.5. Przebieg biodegradacji smaru. Badanie metodą respirometrii manometrycznej w temperaturze 20°C



Rys. 5.6. Przebieg nachylenia krzywej biodegradacji smaru w czasie badania metodą respirometrii manometrycznej

Tabela 5.3. Pobór tlenu – podatność na biodegradację

		Czas [dni]												
		3	5	7	9	12	14	16	18	21	23	25	28	
Pobór O_2 przez materiał badany [mg/dm ³]	a_1	122,1	168,3	192,8	205,7	221,2	231,0	237,1	245,3	252,0	257,0	262,4	267,4	
	a_2	121,3	162,6	191,8	207,1	219,3	226,2	234,8	239,5	245,7	247,0	250,1	253,0	
	a_3	31,1	68,6	110,4	146,7	187,5	203,9	218,6	231,3	242,1	248,3	245,7	262,6	
	a_m , średnia	91,5	133,2	165,0	186,5	209,3	220,4	230,1	238,7	246,6	250,8	255,7	261,0	
	b_1	8,7	13,8	17,5	20,2	28,6	32,1	37,0	39,8	42,5	42,2	44,7	45,8	
Pobór O_2 w ślepej próbce [mg/dm ³]	b_2	5,0	9,3	11,4	14,5	21,6	30,9	31,2	33,3	34,9	35,2	37,2	38,8	
	b_3	8,4	12,2	13,4	16,9	27,7	34,2	36,2	39,7	42,8	42,5	43,2	45,5	
	b_m , średnia	7,4	11,8	14,1	17,2	26,0	32,4	34,8	37,6	40,0	40,0	41,7	43,4	
Pobór O_2 przez materiał odniesienia [mg/dm ³]	w_1	53,1	67,0	74,7	79,8	87,6	90,5	93,3	96,3	100,9	101,0	104,0	106,7	
	w_2	59,7	71,0	79,6	85,5	91,8	95,2	97,1	98,5	101,0	101,0	103,7	104,0	
	w_3	59,8	75,6	83,0	89,4	95,9	98,3	100,8	101,0	104,0	105,6	107,0	110,5	
	w_m , średnia	57,5	71,2	79,1	84,9	91,8	94,6	97,1	98,6	102,0	102,5	104,9	107,0	

		Czas [dni]													
		3	5	7	9	12	14	16	18	21	23	25	28		
Skorygowane BZT [mg/dm ³]	(a ₁ - b _m)	114,7	156,6	178,7	188,5	195,2	198,6	202,3	207,7	211,9	217,1	220,7	224,0		
	(a ₂ - b _m)	113,9	150,8	177,7	189,9	193,3	193,8	200,0	201,9	205,6	207,1	208,5	209,6		
	(a ₃ - b _m)	23,7	56,9	96,3	129,5	161,6	171,5	183,8	193,7	202,1	208,4	213,0	219,2		
$\frac{BZT}{TZT} \times 100$	R ₁ (a ₁)	39,6	54,0	61,6	65,0	67,3	68,5	69,8	71,6	73,1	74,8	76,1	77,2		
	R ₂ (a ₂)	39,3	52,0	61,3	65,5	66,7	66,8	69,0	69,6	70,9	71,4	71,9	72,3		
	R ₃ (a ₃)	8,2	19,6	33,2	44,7	55,7	59,2	63,4	66,8	69,7	71,9	73,5	75,6		
R, średnia		29,0	41,9	52,0	58,4	63,2	64,8	67,4	69,3	71,2	72,7	73,8	75,0		

5.4. Podsumowanie uzyskanych wyników badań

- 1) Badania degradacji biologicznej w glebie w temperaturze 20°C wykazały, że w próbce zawierającej 100 mg smaru/kg suchej masy gleby całkowity rozkład, tj. 100% mineralizacji, uzyskano po 80 dniach. Przy zaaplikowaniu smaru w ilości 400 mg smaru/kg suchej gleby po 128 dniach prowadzenia badania próbka uległa mineralizacji w 75%. W przypadku próbki zawierającej 1000 mg smaru/kg suchej gleby stopień mineralizacji po 128 dniach prowadzenia testu wynosił 59%.
- 2) W toku 28-dniowego badania podatności próbki smaru na biodegradację tlenową w środowisku wodnym (*ready biodegradability*) w temperaturze 20°C metodą respirometrii manometrycznej, zgodnie z metodą EEC nr C.4-D, stwierdzono, że w dziesiątym dniu testu, tzw. 10-dniowego okna, rozkład próbki osiągnął poziom 67,6%, a po 28 dniach prowadzenia testu wynosił 75%. Oznacza to, że badany smar wykazuje wysoką podatność na biodegradację tlenową w środowisku wodnym.

Literatura

- [1] Szałajko U., Fiszler S.: *Biodegradacja syntetycznych składników środków smarowych*. Nafta-Gaz 1966, nr 2, s. 71–76.
- [2] Korff J., Fessenbecker A.: *Additives for biodegradable greases*. NLGI Spokesman 1993, vol. 57, no. 3, s. 107–113.
- [3] Szeja W., Szałajko U., Specjał W., Bugla J.: *Badania biodegradowalności półsyntetycznych olejów estrowych*. Nafta-Gaz 1998, nr 7–8, s. 319–322.
- [4] Gawrońska H., Górski W.: *Biodegradowalne ciecze eksploatacyjne a środowisko*. Paliwa, Oleje i Smary w Eksploatacji 1999, nr 66, s. 25–27.
- [5] Möller U. J.: *Entsorgungsmöglichkeiten für biologischabbaure Schmierstoffe*. [W:] Bartz W. (ed.): *Biologisch schnell abbaubare Schmierstoffe und Arbeitsflüssigkeiten*. Expert Verlag, Germany, 1993, s. 338–350.
- [6] Beran E.: *Wpływ budowy chemicznej bazowych olejów smarowych na ich biodegradowalność i wybrane właściwości eksploatacyjne*. Prace Naukowe Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. Monografie 2008, nr 5, Wrocław.
- [7] Willing A.: *Lubricant based on renewable resources – an environmentally compatible alternative to mineral oil products*. Chemosphere 2001, vol. 43, no. 1, s. 89–98.

- [8] PN EN ISO 10634, 1995E. *Jakość wody – Wytyczne dotyczące przygotowania i obróbki słabo rozpuszczalnych związków organicznych w celu oceny ich biodegradacji w środowisku wodnym*. Warszawa, PKN, 2001.
- [9] OECD Guideline For Testing of Chemicals Draft Document. Proposed for a new Guideline 302 D Inherent Biodegradability – CONCAWE Test. Organization for Economic Co-operation and Development. Paris, 2001.
- [10] CEC L-33A-93. *Test Method Biodegradability of Two-Stroke Cycle Outboard Engine Oils in Water* (CEC L-33A-82 do 1995). Co-ordinating European Council for the Development of Performance Test for Lubricants and Engine Fuels, 1995.
- [11] OECD 301 F. Manometric Respirometr Test. OECD Guideline For Testing of Chemicals. Adopted by the Council 17.07.1992.
- [12] PN-ISO 11266:1997. *Jakość gleby – Zasady prowadzenia badań laboratoryjnych nad biodegradacją związków organicznych w glebie w warunkach tlenowych*.
- [13] PN-ISO 11465:1999. *Jakość gleby – Oznaczanie zawartości suchej masy gleby i wody w glebie w przeliczeniu na suchą masę gleby – Metoda wagowa*.
- [14] DIN 19737:2001-04. *Soil quality – Laboratory methods for determination of microbial soil respiration*.
- [15] Robertz M., Eckl S., Muckenheim T., Webb L.: *Ekonomiczna metoda oznaczania mikrobiologicznej respiracji gleby według metody DIN 19737. Informacja o wdrożeniu Al. 99004*. Centrum Badawcze Jülich. Wydanie 1/2000.
- [16] EEC C.4-D/OECD 301 F. *Metody prowadzenia badań właściwości fizykochemicznych, toksyczności i ekotoksyczności substancji i preparatów chemicznych. C.4.V. Metoda respirometrii manometrycznej (Metoda C.4-D)*. Dz. U. z 2003 r. Nr 232, poz. 2343, załącznik.
- [17] Dyrektywa 67/548/EWG. Załącznik C.10. *Metody prowadzenia badań właściwości fizykochemicznych, toksyczności i ekotoksyczności substancji i preparatów chemicznych. Biodegradacja, badania symulacyjne osadu czynnego*. Dz. U. z 2003 r. Nr 232, poz. 2343, załącznik.
- [18] Instytut Przemysłu Organicznego. Standardowa Procedura Robocza SPR/BS₄/01/b. *Badanie przesiewowe wysokiej podatności na biodegradację substancji w tlenowym środowisku wodnym metodą respirometrii manometrycznej*. [W:] *Badanie biodegradowalności smaru p. 17/2011 wykonane w Instytucie Przemysłu Organicznego, zlecenie INiG – PIB Nr TO-942/26/100 z dnia 7 września 2011 r.*

Rozdział 6

Ekologia w krajowym kolejnictwie

Środki smarowe o wysokim stopniu degradacji biologicznej, w tym również smary plastyczne, znajdują coraz szersze zastosowanie w różnych dziedzinach gospodarki. W ostatnich latach w krajowym kolejnictwie daje się zauważyć wzrastające zainteresowanie wykorzystaniem biodegradowalnych środków smarowych w przelotowych systemach smarowania układów jezdnych pojazdów szynowych. Biorąc pod uwagę sygnalizowane potrzeby rynkowe, w Krakowie, w Instytucie Nafty i Gazu – Państwowym Instytucie Badawczym, opracowano technologię wytwarzania biodegradowalnego oleju oraz biodegradowalnego półpłynnego smaru plastycznego. Produkty te uzyskały aprobaty jakościowe krajowego kolejnictwa i aktualnie są stosowane w pojazdach szynowych eksploatowanych przez PKP Cargo S.A.

Chapter 6

Ecology at the national railways

Lubricants with a high degree of biological degradation, including greases, are getting wider use in different areas of the economy. In recent years, in the national railways can be noted the increasing interest in the use of biodegradable lubricants in total loss greasing systems of running gears in rail vehicles. Taking into account the market needs, the Oil and Gas Institute – National Research Institute in Cracow developed the production technology of biodegradable lubricating oil and semi-fluid grease. These products have obtained the quality approval of the national railways and currently are used in rail vehicles operated by PKP Cargo S.A.

Wstęp

Środki smarowe o wysokim stopniu degradacji biologicznej, w tym również smary plastyczne, znajdują coraz szersze zastosowanie w różnych dziedzinach gospodarki. Przyczynia się do tego zwiększenie świadomości w zakresie ekologii i zagrożenia życia, jakie pociąga za sobą brak troski o środowisko naturalne. Obok tradycyjnych obszarów, takich jak tereny leśne, rolnictwo czy zbiorniki wodne, środki smarowe o wysokim stopniu biodegradacji stosowane są również w przemyśle, transporcie drogowym i kolejowym.

Typowe zastosowania biodegradowalnych smarów plastycznych obejmują: otwarte systemy smarowania układów jezdnych samochodów, maszyny budowlane, urządzenia eksploatowane w transporcie morskim, urządzenia i maszyny pracujące przy eksploatacji złóż na szelfie, przelotowe systemy smarowania układów jezdnych pojazdów szynowych (kolejnictwo i pojazdy szynowe komunikacji miejskiej), przemysł wydobywczy (kopalnie odkrywkowe, górnictwo podziemne).

W ostatnich latach w krajowym kolejnictwie daje się zauważyć rosnące zainteresowanie stosowaniem biodegradowalnych środków smarowych w przelotowych systemach smarowania układów jezdnych. W INiG – PIB, wyprzedzając działania proekologiczne krajowego ustawodawstwa, opracowano technologię wytwarzania biodegradowalnego oleju i biodegradowalnego półpłynnego smaru plastycznego. Środki te uzyskały aprobaty jakościowe krajowego kolejnictwa i od kilku lat są stosowane w pojazdach szynowych eksploatowanych przez PKP Cargo S.A.

Biodegradowalne środki smarowe w krajowym kolejnictwie

W trakcie eksploatacji pojazdów poruszających się po szynach, szczególnie na lukach szyn, elementy zestawów kołowych ulegają zużyciu mechanicznemu. Rozwiązania konstrukcyjne przewidują stosowanie obręczy stalowych, które po osiągnięciu określonego stopnia zużycia podlegają okresowej wymianie. W celu ograniczenia zużycia elementów i zwiększenia przebiegów międzyremontowych praktykuje się smarowanie obrzeży kół przy zastosowaniu olejów i smarów plastycznych. Środki te są aplikowane poprzez przelotowe systemy smarowania i przenikają do gleby i wód gruntowych.

Wprowadzenie środków biodegradowalnych w miejsce dotychczas stosowanych konwencjonalnych olejów i smarów umożliwi działania proekologiczne w nowej gałęzi gospodarki krajowej. Takie rozwiązania funkcjonują od kilku lat w krajach przodujących pod względem dbałości o środowisko naturalne, np. w Niemczech i krajach skandynawskich [1–3]. W Instytucie Nafty i Gazu – Państwowym Instytucie Badawczym od kilku lat prowadzone są projekty badawcze związane z tematyką biodegradowalnych środków smarowych. Do zakresu prac badawczych włączono również środki smarowe o wysokim stopniu degradacji biologicznej, o parametrach jakościowych wymaganych przez krajowe kolejnictwo. Nawiązana współpraca między INiG – PIB a PKP Cargo S.A. umożliwiła sprecyzowanie zakresu potrzeb dotyczących tego typu produktów, a także związanych z nimi wymagań jakościowych.

W wyniku prac realizowanych w ramach środków własnych oraz projektu współfinansowanego przez Unię Europejską z Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego opracowano technologię biodegradowalnych środków smarowych: biodegradowalnego oleju smarowego i półpłynnego smaru plastycznego przewidzianych do stosowania w krajowym kolejnictwie do smarowania obrzeży kół układów jezdnych pojazdów szynowych.

W charakterze komponentów oleju smarowego zastosowano olej estrowy pochodzenia naturalnego oraz wyselekcjonowane dodatki uszlachetniające z grupy dodatków dopuszczonych przez ustawodawstwo europejskie do aplikowania w biodegradowalnych środkach smarowych. Biodegradowalny olej charakteryzuje się podwyższonymi właściwościami przeciwzużyciowymi, dzięki czemu ogranicza zużycie mechaniczne obrzeży kół pojazdów trakcyjnych. Korzystnymi parametrami użytkowymi oleju, wpływającymi na trwałość eksploatacyjną układów jezdnych, są również dobre właściwości reologiczne, utrzymujące się w szerokim zakresie temperatur i umożliwiające eksploatację oleju w pełnym sezonie, a także wysoki stopień degradacji biologicznej. Typowe właściwości biodegradowalnego oleju dla kolejnictwa przedstawiono w tabeli 6.1.

Nowatorski charakter rozwiązania technologicznego dotyczącego wytwarzania biodegradowalnego oleju smarowego dla kolejnictwa został potwierdzony uzyskaniem przez jego twórców patentu PL 206170 [4]. Doświadczalne partie oleju skierowano do badań eksploatacyjnych w zestawach kołowych lokomotyw eksploatowanych przez PKP Cargo S.A. Lokomotywy podlegały okresowym przeglądom w zakładach naprawczych i remontowych. W toku dwuletniej obserwowanej eksploatacji, prowadzonej w pełnym sezonie, obejmującej warunki letnie i zimowe, potwierdzono dobre właściwości eksploatacyjne oleju, tj. ograniczenie zużycia mechanicznego elementów stalowych obrzeży kół. Umożliwiło to wydłużenie okresów międzyremontowych pojazdów trakcyjnych i osiągnięcie wymiernych efektów ekonomicznych.

Tabela 6.1. Biodegradowalny olej smarowy dla kolejnictwa – typowe parametry jakościowe

Parametry jakościowe	Biodegradowalny olej smarowy	Metody badań
Lepkość kinematyczna w temperaturze 40°C [mm ² /s]	463	PN-EN ISO 3104:2004
Temperatura płynięcia [°C]	-21	PN-ISO 3016:2005
Właściwości przeciwzużyciowe w badaniu w aparacie czterokolowym, średnica śladu zużycia [mm]	0,35	PN-EN ISO 20623:2010
Właściwości przeciwzatarciowe w badaniu w aparacie czterokolowym, obciążenie zespawania [N]	2500	PN-EN ISO 20623:2010
Właściwości przeciwkorozyjne	Brak korozji	PN-ISO 7120:2011
Biodegradowalność w wodzie [%]	87,1	CEC L-33-A-94



Rys. 6.1. Eksploatacja biodegradowalnego oleju opracowanego w INiG – PIB w pojazdach trakcyjnych użytkowanych przez PKP Cargo S.A.

W wyniku uzyskania pozytywnych wyników badań biodegradowalny olej uzyskał akceptację jakości i został on dopuszczony do stosowania w pojazdach szynowych użytkowanych przez PKP Cargo S.A.

Aktualnie PKP Cargo S.A. w swej znowelizowanej instrukcji smarowania, obejmującej lokomotywy spalinowe i elektryczne, zaleca używanie opracowanego w INiG – PIB biodegradowalnego oleju w miejsce wykorzystywanego dotychczas konwencjonalnego oleju mineralnego, wytwarzanego z udziałem oleju naftowego.



Rys. 6.2. Lokalizacja zakładów taboru PKP Cargo S.A., w których eksploatowany jest biodegradowalny olej smarowy INiG – PIB

Produkcja biodegradowalnego oleju smarowego została uruchomiona w INiG– PIB w Pionie Technologii Nafty. Opracowany olej pozostaje w ciągłej produkcji, a potwierdzeniem jego dobrych właściwości użytkowych są zamówienia kierowane do Instytutu przez spółki podległe PKP Cargo S.A.

Inny rodzaj konstrukcji systemów smarowania, stosowany aktualnie w kolejowych układach jezdnych, przewiduje stosowanie smaru półpłynnego.

Badania nad technologią wytwarzania biodegradowalnego smaru prowadzono, stosując w charakterze czynnika zagęszczającego 12-hydroksystearynian wapnia. Dla uzyskania wymaganych właściwości reologicznych w niskich temperaturach, determinujących dobrą przetłaczalność produktu w systemach smarowania, wykorzystano kompozycję oleju roślinnego i syntetycznego oleju estrowego.

Również ten produkt został zaakceptowany przez krajowe kolejnictwo w następstwie przeprowadzonych z pozytywnym wynikiem badań eksploatacyjnych. Opracowany smar, oprócz dobrych właściwości przeciwzużyciowych, charakteryzuje się niskimi oporami tarcia i dobrymi właściwościami rozruchowymi. Dodatkową zaletę smaru stanowi wysoki stopień degradacji biologicznej, określony w odniesieniu do gleby i wód gruntowych. Technologia wytwarzania smaru chroniona jest patentem RP 218135 [5]. Typowe właściwości smaru przedstawiono w tabeli 6.2.

Tabela 6.2. Biodegradowalny smar dla kolejnictwa – typowe parametry jakościowe

Parametry jakościowe	Biodegradowalny smar	Metody badań
Penetracja w temperaturze 20°C [mm/10]	421	PN-EN ISO 2137:2011
Temperatura kroplenia [°C]	93	PN-ISO 2176:2011
Odporność na działanie wody	Odporny	DIN 51807 cz. 1
Penetracja w temperaturze –20°C [mm/10]	227	PN-EN ISO 2137:2011
Właściwości przeciwzużyciowe w badaniu w aparacie czterokulowym, średnica śladu zużycia [mm]	0,5	PN-EN ISO 20623:2010

Parametry jakościowe	Biodegradowalny smar	Metody badań
Właściwości przeciwzatarciowe w badaniu w aparacie czterokulowym, obciążenie zespawania [N]	2500	PN-EN ISO 20623:2010
Właściwości przeciwkorozyjne	Brak korozji	PN-ISO 7120:2011
Biodegradowalność w wodzie [%]	75	CEC L-33-A-94
Biodegradowalność w glebie (100 mg smaru/1000 g gleby), całkowita mineralizacja [dni]	80	Respirometria manometryczna Metoda C-4 D

Obecnie opracowany biodegradowalny smar znajduje się w ofercie produktów wytwarzanych w ramach produkcji małotonażowej INiG – PIB w Pionie Technologii Nafty. Smar ten stosowany jest również z powodzeniem w komunikacji miejskiej, jako środek ograniczający hałas emitowany przy eksploatacji pojazdów szynowych, szczególnie na łukach szyn i torowiskach zlokalizowanych w pobliżu osiedli mieszkaniowych.

Podsumowanie

Transport kolejowy stanowi jeden z podstawowych sektorów gospodarki krajowej – aktualnie PKP Cargo S.A. dysponuje taborem liczącym łącznie około dwóch tysięcy lokomotyw elektrycznych i spalinowych.

Zagadnienia związane z ekologią w tym sektorze dotyczą poprawy efektywności zużycia paliwa oraz możliwości wykorzystania paliw alternatywnych. W tym przypadku ustawodawstwo UE dokonało ustaleń poprzez wprowadzenie dyrektywy biopaliwowej 2003/30/EC.

W zakresie biodegradowalnych środków smarowych dla potrzeb kolejnictwa toczą się rozmowy w Komisji Europejskiej. Dotychczas ukazał się komunikat COM (2008) 433 Komisji do Parlamentu Europejskiego i Rady dotyczący ekologicznego transportu.

Podstawowym aktem prawnym obowiązującym obecnie w krajach Unii Europejskiej dotyczącym biodegradowalnych środków smarowych jest decyzja Komisji Europejskiej

2011/381/UE z 24 czerwca 2011 r., która ustanawia kryteria ekologiczne przyznawania smarom oznakowania UE. W ramach prac Komisji opracowano również Raport Techniczny CEN/TR 16227:2011 *Biośrodki smarowe – Wymagania dotyczące technologii i charakterystyki biośrodków smarowych*.

Tematyka podjęta przez INiG – PIB jest zgodna ze strategią wynikającą z przyszłych zaleceń i dyrektyw ustawodawstwa unijnego i stanowi perspektywiczne oraz wyprzedzające działania w dziedzinie produkcji i stosowania biodegradowalnych środków smarowych w gospodarce krajowej.

Literatura

- [1] Norrby T., Kopp M.: *Environmentally adapted lubricants in Swedish forest industry – a critical review and case study*. Industrial Lubrication and Tribology 2000, vol. 52, no. 3, s. 116–124.
- [2] Korff J., Cristino A.: *Requirements for Environmentally Acceptable Greases According to „Blue Angel Regulation”*. NLGI Spokesman 2000, vol. 64, no. 8, s. 22–28.
- [3] Beran E.: *Wpływ budowy chemicznej bazowych olejów smarowych na ich biodegradowalność i wybrane właściwości eksploatacyjne*. Wrocław, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2008.
- [4] Patent RP 206170 (2010) *Biodegradowalny środek smarowy*.
- [5] Patent RP 218135 (2013) *Biodegradowalny smar plastyczny*.

