

Ljiljana Pedišić, Jasenka Petran, Jasminka Munić, Irena Polenus

ISSN 0350-350X

GOMABN 49, 3, 193-228

Izvorni znanstveni rad/Original scientific paper

UDK 665.765.092:57:665.767:621.9:547-326

MOGUĆNOST PRIMJENE BIORAZGRADLJIVIH BAZNIH ULJA U ČISTIM ULJIMA ZA OBRADBU METALA

Sažetak

Osnovna svojstva čistih ulja za obradbu metala: podmazivanje, hlađenje i ispiranje čestica te ostala svojstva postižu se izborom baznog ulja i aditiva. Glavni faktori koje treba uzeti u obzir pri razvoju tekućina za obradbu metala su, osim razvika tehnologija obradbe, briga o sigurnosti ljudi pri radu i zaštita okoliša. Stoga se štetne komponente u sastavu ulja nastoje zamijeniti manje štetnima ili biološki lako razgradljivima. Tako se i za bazna ulja mineralnog podrijetla, koja se u primjeni najviše rabe, istražuju moguće zamjene. Mineralna bazna ulja se mogu zamijeniti sintetičkim uljima ili tekućinama, te uljima i mastima prirodnog podrijetla. Prirodna ulja i masti su esteri masnih kiselina, a mogu se primijeniti u izvornoj formi ili prerađena odgovarajućim fizikalnim i kemijskim postupcima s ciljem dobivanja stabilnijih spojeva i definirane kemijske strukture.

U ovom su radu osmišljene i ispitane nove formulacije ulja za obradbu metala koje sadrže biorazgradljiva ulja kao zamjenu za mineralna bazna ulja. Također je ispitana mogućnost njihove primjene u nekim procesima obradbe metala.

1. Uvod

U području primjene tekućina za obradbu metala tri su važne skupine zahtjeva o kojima treba voditi računa: tehnički zahtjevi, zahtjevi zaštite ljudi i okoliša te ekonomski zahtjevi [1]. Tehnički zahtjevi se odnose na podmazivanje, hlađenje, odnošenje čestica iz zone obradbe, zaštitu od korozije i sl. Zahtjevi za zaštitu okoliša i zdravlja ljudi uključuju prvenstveno izbor manje štetnih kemijskih spojeva za bazna ulja ili aditive, zatim gospodarenje tekućinama negom tijekom rada, zbrinjavanje otpadne tekućine i produljenje radnog vijeka. Ekonomski zahtjevi se odnose na povećanje radnih brzina, povećanje produktivnosti, manju potrošnju, smanjenje trošenja alata, smanjenje broja izmjena tekućine, smanjenje troškova za zbrinjavanje otpadnih tekućina i sl.

Značajan utjecaj na razvitak maziva imaju različiti zakoni ili preporuke, zatim proizvođači opreme te granska udruženja [2-5]. Glavna briga vodi se o šteti koju pojedini proizvodi mogu izazvati u okolišu curenjem prilikom transporta, nepropisnim

odlaganjem ili tijekom njihove primjene. Stoga se prednost daje ekološki prihvatljivim mazivima ili biomazivima kojima se ocjenjuju toksičnost, biorazgradljivost, mikrobiološko inhibiranje i bioakumulacija [6, 7]. Prema tim karakteristikama, ako zadovoljavaju postavljene zahtjeve, pojedine države im dodjeljuju eko etikete: Blau Angel (D), White Swan (DK), Eco Label (EU), Prijatelj okoliša (RH), itd.

Razvoj tekućina za obradbu metala usmjeren je prema uljima bez klorparafina koji se zamjenjuju fosfatima, sulfonatima, metalo-organskim spojevima [8]. U području baznih ulja prednost imaju mineralna bazna ulja s manjim sadržajem aromata, pa čak i bez aromata, sa što manjim sadržajem sumpora [9]. Sve je češća primjena prirodnih ulja i masti biljnog ili životinjskog podrijetla u izvornom obliku ili prerađenih [10].

Općenito se za primjenu tekućina za obradbu metala postavlja sve više zahtjeva koji su sve stroži, a dopuštena količina maziva je sve manja.

2. Klasifikacija tekućina za obradbu metala

Najznačajnija međunarodna norma prema kojoj se klasificiraju tekućine za obradbu metala je ISO 6743/7, M (Metalworking), koja prema prevladavajućem zahtjevu primjene hlađenja ili podmazivanja proizvode svrstava u dvije skupine. Prva skupina ISO L-MA su vodomješljive tekućine koje imaju prevladavajuće svojstvo hlađenja, a druga skupina ISO L-MH su maziva koja imaju prevladavajuće svojstvo podmazivanja. Ta norma sadrži orijentacijske smjernice za sastav tekućina i njihovu primjenu za specifične postupke obradbe, primjerice rezanje, brušenje, prešanje, vučenje i dr. Tablica 1 prikazuje podjelu maziva za obradbu metala s obzirom na prirodu i svojstva i to za operacije koje zahtijevaju podmazivanje, a uključuju ulja i specijalna maziva.

Također je poznata i norma DIN 51385, (Kuehlschmierstoffe) koja dijeli proizvode prema miješljivosti s vodom: SN su tekućine koje se ne miješaju s vodom, SE (SEM, SES) tekućine koje se miješaju s vodom ili koncentradi, dok su SEW (SEMW, SESW) vodene, već priređene radne tekućine. Općenito se tekućine za obradbu metala mogu svrstati u dvije skupine: 1. ulja, čista i rezna ulja, 2. tekućine koje se miješaju s vodom. Nadalje, postoje podjele kojima se želi naglasiti specifično svojstvo tekućina za obradbu metala, primjerice proizvodi bez klora, bez amina, biorazgradljivi, za visoke temperature, za visoke tlakove, male viskoznosti i sl. Zatim se ulja za operacije obradbe metala mogu svrstati u dvije skupine: aktivna i neaktivna. Ta podjela je nastala prema djelovanju aditiva temeljenih na sumporu na bakar, s kojim stvaraju bakrov sulfid. Aktivna ulja sadrže aditiv temeljen na sumporu u aktivnom obliku. U slučaju obradbe bakra i obojenih metala reakcija aktivnog aditiva je vrlo burna i nepoželjna. Stoga se za njihovu obradbu upotrebljavaju neaktivna ulja, a to su ona koja mogu sadržavati sumpor u neaktivnom obliku.

Tablica 1: Podjela maziva ISO-L-MH za obradbu metala s obzirom na njihov sastav i svojstva

ISO-L oznaka	IME	SASTAV I SVOJSTVA	POSEBNA PRIMJENA
MHA	režno ulje normalno	mineralno ulje rafinirano ili sintetičko s antikorozijskim aditivom	za obradbu metala odvajanjem čestica i valjanjem gdje je primarno podmazivanje
MHB	režno ulje blago EP	MHA uz dodatak aditiva protiv trošenja AW	za obradbu metala odvajanjem čestica, prešanjem, vučenjem, kovanjem i valjanjem gdje je primarno podmazivanje
MHC	režno ulje neaktivno	MHA uz dodatak EP aditiva neaktivnog tipa	za iste postupke kao kod MHB ali pri težim uvjetima; brušenje i prešanje
MHD	režno ulje EP, aktivno	MHA uz dodatak EP aditiva aktivnog tipa	za iste postupke kao MHC; brušenje i prešanje metala koji ne sadrže bakar
MHE	režno ulje specijalno neaktivno, EP	MHB uz dodatak EP aditiva neaktivnog tipa	za iste postupke kao kod MHD ali pri težim uvjetima brušenja, prešanja ili glačanja
MHF	režno ulje specijalno, aktivno, EP	MHB uz dodatak EP aditiva aktivnog tipa	za iste postupke kao kod MHE ali pri težim uvjetima obradbe metala koji ne sadrže bakar
MHG	mast za podmazivanje pri obradbi metala	mast, pasta ili vosak čisti ili razrijeđeni tekućinom tipa MHA	podmazivanje kontaktnih površina u nekim posebnim operacijama kao što su prešanje, izvlačenje žice za kabele
MHH	sapun za podmazivanje pri obradbi metala	mazivi sapun, prašak, kruta maziva i sl. i njihove smjese	podmazivanje kontaktnih površina u nekim posebnim operacijama, izvlačenje žice

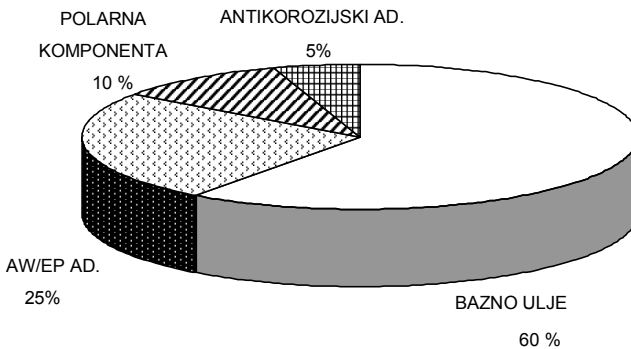
EP = extreme pressure, visoki tlak, AW = anti wear, protiv trošenja

3. Sastav ulja za obradbu metala

Ulja za obradbu metala, čista ili rezna ulja, pretežito se sastoje od uljne komponente (60-98 %) uz dodatak funkcionalnih aditiva: maziva polarna komponenta do 10 %, aditivi za sprječavanje korozije oko 5 % te AW/EP aditivi do 25 % masenog udjela što je vidljivo na slici 1. Osim tih aditiva dodaju se i aditivi za poboljšavanje oksidacijske stabilnosti, tecivosti, pjenjenja i dr.

Bazno ulje najčešće je mineralnog podrijetla, a može biti parafinsko, naftensko, duboko rafinirano, bijelo, ulje bez aromata i sl. Sve se češće nastoje primijeniti sintetička ulja i prirodna ulja - biljna i životinjska ili prerađena, pa čak i otpadna ulja iz

kuhinja koja se lagano mogu preraditi i tako postići upotrebljive gradacije [11, 12]. Tablica 2 prikazuje vrste i osnovna svojstva baznih ulja prema klasifikaciji API (American Petroleum Institut). Tablica 3 usporedno prikazuje svojstva glavnih skupina esterskih ulja. Vidljivo je da zasićeni esteri imaju najviše prihvatljivih svojstava [13].



Slika 1: Sastav ulja za obradbu metala, w / %

Tablica 2: Kategorije baznih ulja i njihova osnovna svojstva

API SKUPINA	Zasićeni ugljikovodici, w / %	Sumpor, w / %	Indeks viskoznosti
SKUPINA I solventna-rafinacija	< 90	> 0,03	80 – 110
SKUPINA II hidropreradba	≥ 90	≤ 0,03	80 – 119
SKUPINA II+ hidropreradba *	≥ 90	≤ 0,03	110 – 119
SKUPINA III duboka hidropreradba / izomerizirani vosak	≥ 90	≤ 0,03	>120
SKUPINA IV polialfaolefini (PAO) polimerizacija, hidrogenacija	definirana formula R-CHCH ₃ -/CH ₂ - CHR _x -H	-	>130
SKUPINA V	Ostala bazna ulja koja nisu obuhvaćena u I-IV uključujući i sintetička: esteri, glikoli, prirodna ulja i masti		
SKUPINA VI*	PIO (poliinternalefin)		

* nisu sadržani u API klasifikaciji, ali ih je prihvatila industrija ATIEL (Technical Association of the European Lubricants Industry) [14]

Tablica 3: Usporedba svojstava esterskih baznih ulja

SVOJSTVA	BILJNO ULJE prirodno	DIESTERI petrokemija	NEZASIĆE NI ESTERI oleokemija	ZASIĆENI ESTERI oleokemija	KOMPLEKSN I ESTERI oleokemija
Viskozitetni interval na 40 °C / mm ² s ⁻¹	45 - 70	8 - 30	4 - 80	2 - 100	> 40
Indeks viskoznosti	v. dobar	dobar	izvrsno	v. dobar	izvrsno
Tecište	loše	izvrsno	nisko	v. dobro	dobro
Oksidacijska stabilnost	loša	dobra	dobra	izvrsna	v. dobra
Hidrolitička stabilnost	loša	izvrsna	dobra	dobra	v. dobra
Mazivost	v. dobra	zadovoljava	izvrsna	dobra	v. dobra
Biorazgradljivost	izvrsna	zadovoljava	v. dobra	v. dobra	dobra
Obnovljivi izvor	da	ne	da	da	da

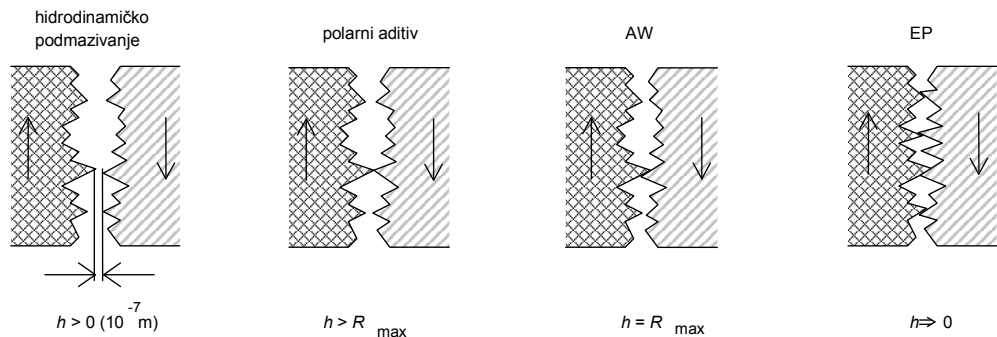
v=vrlo

Za većinu operacija obradbe metala svojstva podmazivanja i otpornosti na veličinom različite tlakove same uljne komponente nisu dovoljne za sprječavanje trenja i trošenja na dodiru realnih površina koje su više ili manje hrapave [15]. Stoga se pri formuliranju ulja za obradbu metala upotrebljavaju različiti spojevi-aditivi koji svojim djelovanjem poboljšavaju svojstva maziva [16]. Rezultat djelovanja aditiva je veća trajnost oštrice alata, bolja kvaliteta obrađene površine i manji utrošak pogonske energije. Aditivi za poboljšavanje mazivih svojstava ulja za obradbu metala mogu se podijeliti u dvije skupine. To su polarni aditivi, aditivi protiv trošenja i aditivi za otpornost na visoke tlakove ili AW/EP aditivi [17]. Tablica 4 prikazuje glavne vrste aditiva za poboljšanje svojstava podmazivanja, spojeve koje stvaraju s metalnom površinom i približne temperature djelovanja.

Tablica 4: Vrste aditiva i spojevi koji nastaju pri kontaktu s metalnom površinom

VRSTA ADITIVA	SPOJ KOJI STVARA S METALNOM POVRŠINOM	PRIBLIŽNE TEMPERATURE DJELOVANJA, t / °C
Polarni spojevi:		
Biljni i životinjski gliceridi	Me-sapuni	sobna temperatura do 200
Organske masne kiseline	Me-sapuni	do 200
Sintetički masni spojevi	Me-sapuni	do 200
Polimerni esteri	Me-sapuni	do 400
AW/EP aditivi:		
Klorirani spojevi	Me-kloridi	110 - 420
Organofosforni spojevi	Me-fosfidi, Me-fosfati	150 - 800
Sulfurirani spojevi	Me-sulfidi	450 - 900
Slobodni sumpor	Me-sulfidi	do 1000
Visokobazični naftni sulfonati	Me-karbonati, feritna struktura	do 950

Kada stvaraju sloj metalnih sapuna, polarni aditivi djeluju fizikalnom adsorpcijom na metalnu površinu. Nastali sloj sapuna ima veliku sposobnost klizanja pa poboljšava sposobnost otpornosti na visoke tlakove. Aditivi s AW/EP svojstvima su spojevi klora, sumpora, fosfora, visokobazični naftni sulfonati i drugi. Oni s metalnom površinom reagiraju kemijski, stvarajući sloj anorganskih spojeva (klorida, sulfida, fosfata, karbonata i sl.) općenite formule $FeS_xP_yO_z$ [18, 19]. Ovi spojevi imaju niža tališta od samog metala, male koeficijente trenja i na mjestu kontakta metalnih površina imaju razdvajajuću funkciju. Na slici 2 prikazane su dvije metalne površine pri obradbi u relativnom gibanju i djelovanje različitih aditiva na dodirnoj površini pri dodiru hrapavih metalnih površina, ovisno o radnim uvjetima [20].



Slika 2: Djelovanje aditiva u pojedinim uvjetima kontakata dodirnih metalnih površina (h = debljina tekućeg sloja, R_{max} = visina najveće neravnine na metalnoj površini)

U području hidrodinamičkog podmazivanja debljina sloja tekućine za podmazivanje (h) je veća od najveće neravnine na obje kontaktne površine. Kod povećanja vanjskih tlakova i brzina, debljina sloja tekućine se smanjuje i dostiže veličinu jednaku visini najveće neravnine na metalnim površinama (R_{max}). U tome području dovoljno je djelovanje polarnih aditiva. Daljnim povećanjem tlaka i relativnih brzina kontaktnih površina dolazi do daljnjeg smanjenja debljine sloja tekućine. Kontaktne metalne površine se dodiruju u više točaka. Lokalne temperature su dovoljno visoke za aktiviranje djelovanja AW aditiva. Povećanjem tlaka dolazi do izražaja djelovanje EP aditiva. U ovome slučaju zbivaju se vrlo brze reakcije između tekućine za podmazivanje, odnosno njihovih aditiva i metalnih površina. Sve ove vrste podmazivanja se kod većine operacija primjenjuju zajedno.

4. Eksperimentalni dio

4.1. Cilj

Cilj ispitivanja je proizvesti nove tekućine za obradbu metala i to biorazgradljiva ulja uz primjenu baznih ulja esterskog tipa, koja će biti manje štetna za okoliš i radnike. Ulja moraju imati odgovarajuća svojstva podmazivanja za primjenu pri različitim

operacijama obradbe metala. U odnosu na poznate proizvode, nove tekućine moraju imati bolja svojstva, uz viskozitetne gradacije od 5, 10 i 30 mm² s⁻¹ na 40 °C, i dobru stabilnost tijekom primjene.

4.2. Metode ispitivanja

Za određivanja fizikalno kemijskih svojstava novih tekućina upotrijebili smo metode, uobičajene za ispitivanje ovih tipova aditiva ili ulja prema standardima ISO, ASTM, DIN i sl. [21]. Tablica 5 prikazuje najvažnija svojstva ulja za obradbu metala koja treba ispitati i odgovarajuće metode ispitivanja. U tablici 6 prikazani su uvjeti ispitivanja dinamičko mehaničkih svojstava na tri laboratorijska uređaja koji se najčešće primjenjuju za ispitivanje i ocjenu maziva za obradbu [22].

Tablica 5: Svojstva i metode ispitivanja ulja za obradbu metala

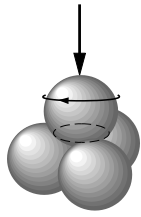
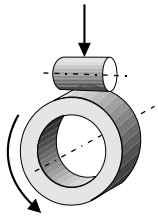
SVOJSTVO	Metoda	
Viskoznost kinematička na 40 °C / mm ² s ⁻¹	ASTM D 445	ISO 3104
Gustoća na 15 ili 20 °C / g cm ⁻³	ASTM D 1298	ISO 3675
Plamište / °C	ASTM D 92	ISO 2592
Tecište / °C	ASTM D 97	ISO 3016
Korozivnost prema bakru na 100 °C, 3h	ASTM D 130	ISO 2160
Pjenjenje na 24, 94 i 24 °C	ASTM D 892	ISO 6247
SVOJSTVA PODMAZIVANJA		
Točka zavarivanja / N EP-uređaj s 4 kuglice	ASTM D 2783	DIN 51350
Srednji promjer istrošenja / mm Wear-uređaj s 4 kuglice	ASTM D 4172	
Površina istrošenja, mm ² Reichertova vaga	REICHERT	
Specifični površinski tlak, MN m ⁻² Reichertova vaga	REICHERT	

EP-uređaj s četiri kuglice služi za određivanje opterećenja koje mazivo može podnijeti, odnosno čvrstoće mazivog sloja u graničnim uvjetima podmazivanja (EP svojstva). Osnovni ispitni element sastoji se od četiri kuglice koje su u obliku pravilnog tetraedra uronjene u ispitnu tekućinu. Gornja kuglica rotira konstantnom brzinom oko okomite osi, dodirujući ostale tri kuglice učvršćene u bazi tetraedra. Uz određeno opterećenje kuglica, test traje 10 sekundi. Opterećenje se povećava sve dok se kuglice ne zavare. Opterećenje kod kojega se kuglice zavare se iskazuje kao točka zavarivanja u N. Što je vrijednost točke zavarivanja veća, veća je i čvrstoća mazivog sloja.

Wear-uređaj s četiri kuglice za određivanje istrošenja radi na jednakom principu kao i prvi uređaj. Koristi se za određivanje otpornosti mazivog sloja na opterećenje u mješovitim i blagim graničnim uvjetima podmazivanja. Ispitivanje traje jedan sat, uz konstantno opterećenje kuglica i povišenu temperaturu. Mjere se tragovi istrošenja

donjih triju kuglica, a rezultat se iskazuje kao srednji promjer istrošenja u mm. Istrošenje kuglica je izravni pokazatelj otpornosti mazivog sloja na opterećenje: što je vrijednost srednjeg promjera manja, otpornost mazivog sloja je veća.

Tablica 6: Radni uvjeti ispitnih uređaja za ispitivanje mehaničkih svojstava maziva

Ispitni uređaj	EP- uređaj s 4 kuglice	Wear-uređaj s 4 kuglice	Reichertova vaga
Metoda	ASTM D 2783	ASTM D 4172	REICHERT
Metal	Čelik, Steel AISI-E-52 100		Steel, 100 Cr6 čelik normalan kaljeni
Promjer / mm	12,7 kuglica		12,0 valjka
Rotacijska frekvencija elementa / s ⁻¹	gornje kuglice: 29,5	gornje kuglice: 20	prstena, 15
Opterećenje ispitnih elemenata / N	do 8000	400	300
Radna temperatura / °C	20 ± 5	75 ± 1	20 ± 5
Trajanje testa	10 ± 0,2 sekundi	1 sat	60 sekundi / ili 100 m kliznog puta
Svojstvo koje se određuje	Točka zavarivanja / N	Srednji promjer istrošenja / mm	Površina istrošenja / mm ² Specifični površinski tlak / N m ⁻²
Ispitni elementi	4 kuglice		prsten-valjak
Tribološki elementi (shema)			

Reichertova vaga je uređaj kojim se određuje kako sloj maziva podnosi specifični tlak koji se javlja između dodirnih površina metala. Osnovni ispitni element uređaja sastoji se od valjka i prstena. Valjak je statički, a prsten dinamički element. Podmazivanje ispitivanih elemenata ostvaruje se tako da je prsten djelomično uronjen u ispitivanu tekućinu i pri vrtnji nosi dio maziva. Ispitivanje traje do 100 m kliznog puta prstena u uvjetima odabranog, konstantnog opterećenja ispitnih elemenata. Na ispitnom valjčiću ostaju tragovi istrošenja u obliku elipse. Površina tog istrošenja u mm² iskazuje se kao rezultat ispitivanja na Reichertovoj vagi. Iz površine istrošenja računski se dobije specifični površinski tlak (uz odabrano opterećenje) u N m⁻². Rezultat testa je bolji što je površina istrošenja manja, jer znači da je specifični površinski tlak koji tekućina može podnijeti veći.

4.3. Ispitivani aditivi, bazna ulja i formulacije ulja za obradbu metala

Za nove formulacije ulja za obradbu metala uporabljene su sirovine dostupne na tržištu i one dobivene vlastitim postupkom. Od aditiva su rabljeni visokobazični naftni sulfonat koji se primjenjuje kao zamjenski EP aditiv umjesto štetnog klorparafina, te sumporni i fosforni aditiv. Njihova svojstva prikazana su u tablici 7. Kao bazna ulja odabrani su monoesteri dobiveni postupkom transesterifikacije biljnih ulja i masti, npr. repičinog ulja, kokosovog ulja i otpadno jestivo ulje. Njihova svojstva prikazana su u tablici 8. Svi esteri su dobro biorazgradljivi (biorazgradljivost je određena CEC-L-33-T-82 metodom)

Tablica 7: Fizikalno kemijska svojstva ispitivanih aditiva

ADITIV	SASTAV	Sadržaj S, w / %	Sadržaj P, w / %	Gustoća na 20 °C ₃ ρ / g cm ⁻³	Kiselinski broj / mg (KOH) g ⁻¹ ISO 6618
AD-VIS	visokobazični naftni sulfonat, kalcijev	1,27	-	1,21	-(TBN)*
AD-Sa	sulfurirani prirodni esteri i olefini, neaktivan	15,0	-	0,975	-
AD-PE	fosforni ester etoksiliranog masnog alkohola s 5 EO	-	4,8	1,025	144

*TBN (total base number) = ukupni bazni broj

Tablica 8: Fizikalno kemijska svojstva ispitivanih baznih ulja

BAZNA ULJA	Viskoznost na 40 °C / mm ² s ⁻¹	Plamište / °C	Biorazgradljivost / %
E1= monoester, zasićen	2,5	138	97%
E2= monoester, zasićen	4,0	180	
E3= monoester, zasićen	4,9	170	
E4= monoester, zasićen	9,0	220	
E5= monoester, zasićen	16,1	230	

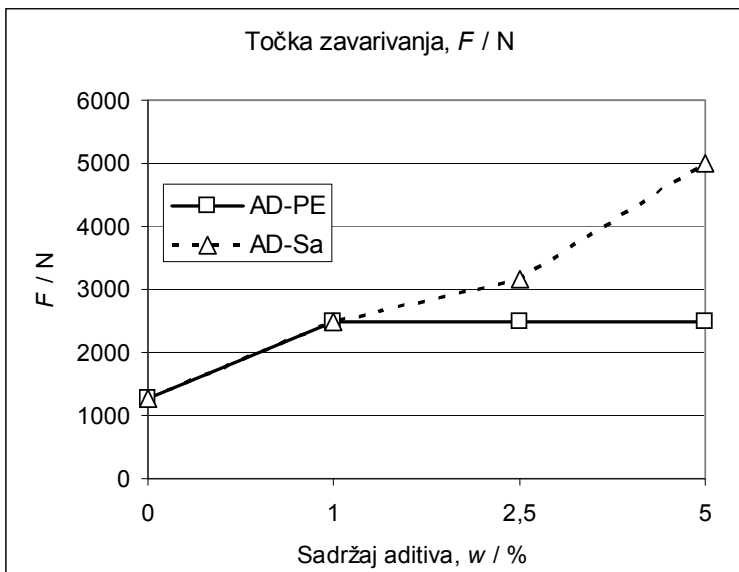
5. Rezultati ispitivanja i rasprava

Za ispitivanje radnih svojstava priređenih aditiva priredile su se smjese u baznom ulju esterskog tipa. Pojedinačni sastav i ispitivanjem određena svojstva vidljivi su u tablici 9. Priredile su se smjese svih aditiva s različitim masenim udjelima: 1, 2, 5 i 5 %. Valja naglasiti da su smjese AD-VIS u ovom baznom ulju sve mutne pa nisu dalje ispitivane. Svojstva ispitivanih smjesa pojedinih aditiva u baznom ulju na uređaju s 4 kuglice, ASTM D 2783, prikazani su na slici 3. Više vrijednosti točke zavarivanja dobivene su s aditivom AD-Sa i povećavaju se povećanjem masenog udjela aditiva. Točka zavarivanja s AD-PE se ne mijenja, odnosno ima jednaku vrijednost za sve masene udjele.

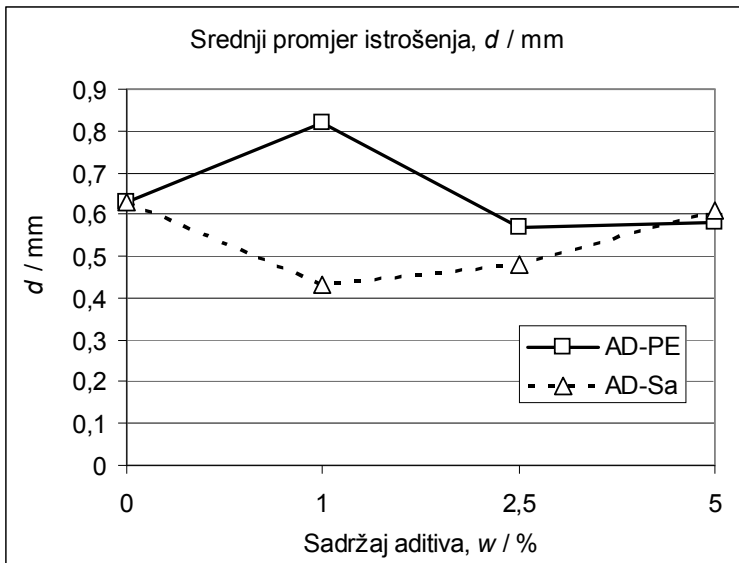
Tablica 9: Sastav smjesa ispitivanih aditiva u baznom ulju i njihova osnovna svojstva, određena ispitivanjem

SASTAV / Formulacija	REF.	FS1	FS2	FS3	FP1	FP2	FP3
Ester E1/E2/E3/E4	+	+	+	+	+	+	+
AD-Sa, w / %	-	1	2,5	5	-	-	-
AD-PE, w / %	-	-	-	-	1	2,5	5
Izgled i boja	bistro	bistro	bistro	bistro	bistro	bistro	bistro
Korozivnost, Cu,3h,100 °C	1b	1a	1b	1b	1a	1b	1b
T. zavarivanja / N	1260	2500	3150	5000	2500	2500	2500
Srednji promjer istrošenja / mm	0,63	0,82	0,57	0,58	0,43	0,48	0,61
Površina istrošenja / mm ²	37,7	7,9	5,2	2,8	13,9	12,1	10,2
Specifični površinski tlak / MN m ⁻²	7,95	37,97	57,69	107,1	21,5	24,7	29,4

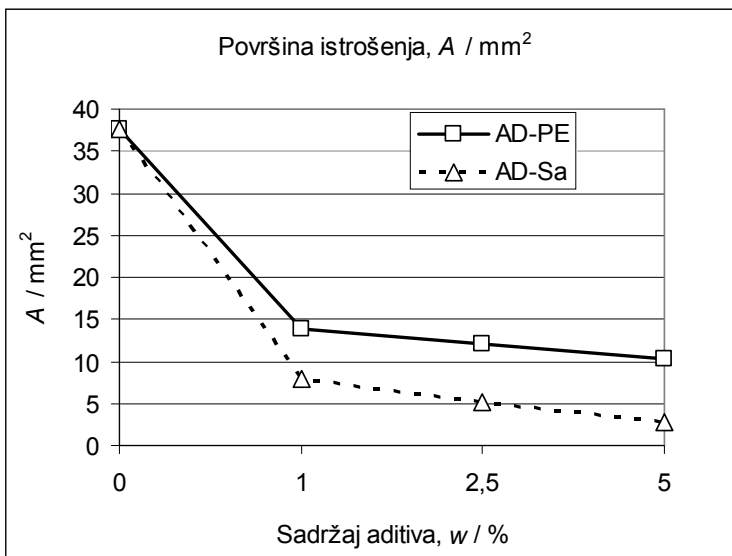
Na slici 4 prikazani su rezultati ispitivanja koji pokazuju otpornost ispitanih formulacija na trošenje, dobivenih na Wear uređaju s 4 kuglice prema metodi ASTM D 4172. S manjim masenim udjelima AD-Sa su dobivene niže vrijednosti, a s povećanjem masenog udjela na 5 % su vrijednosti srednjeg promjera istrošenja podjednake.



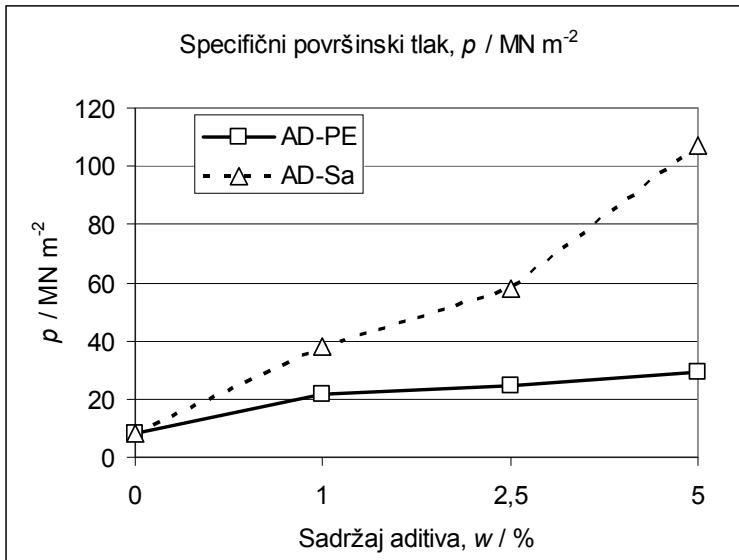
Slika 3: Točka zavarivanja ispitivanih aditiva za različite masene udjele u baznom ulju, F / N



Slika 4: Srednji promjer istrošenja ispitivanih aditiva pri različitim masenim udjelima aditiva u baznom ulju, d / mm



Slika 5: Površina istrošenja ispitivanih aditiva pri različitim masenim udjelima aditiva u baznom ulju, A / mm²



Slika 6: Specifični površinski tlak ispitivanih aditiva pri različitim masenim udjelima aditiva u baznom ulju, p / MNm^{-2}

Rezultati ispitivanja na Reichertovoj vagi, pri čemu se određuje površina istrošenja, prikazani su na slici 5. Iz slike se vidi da se s povećanjem masenog udjela oba aditiva površine istrošenja smanjuju. Aditiv AD-Sa pokazuje manje istrošenje za sve masene udjele. Rezultati otpornosti na specifični površinski tlak, dobiveni Reichertovom vagom, prikazani su na slici 6. Iz rezultata se vidi da ta otpornost s povećanjem masenog udjela u baznom ulju za oba aditiva raste, dok AD-Sa osigurava veću čvrstoću mazivog sloja. Usporedbom svih dobivenih rezultata (svojstva na svim ispitnim uređajima) vidi se kako AD-Sa više utječe na svojstva podmazivanja nego AD-PE.

Kako bi se dobila optimalna svojstva podmazivanja u različitim, najčešćim radnim uvjetima za pojedine procese obradbe, u uljima za obradbu metala primjenjuju se aditivi u smjesi. Cijelim nizom provedenih ispitivanja na laboratorijskim uređajima dokazalo se kako se kombinacijom aditiva dobivaju bolja svojstva, nego kada se aditivi upotrebljavaju pojedinačno.

U tablici 10 prikazani su sastavi ispitivanih novih formulacija i rezultati dobiveni određivanjem njihovih najvažnijih svojstava. Formulacija REF.Min je na osnovi mineralnog ulja parafinskog tipa. Formulacije R-BIO 1-4 sastavljene su od kombinacije estera za postizanje odgovarajuće viskozitetne gradacije ulja i aditiva AD-Sa i AD-PE. Priređene su i formulacije s jednakim masenim udjelima AD-VIS koje su bile zbog njegove inkompatibilnosti s esterima mutne, pa nisu dalje ispitivane. Kompatibilnost klasičnih aditiva koji se upotrebljavaju u formulacijama s

mineralnim uljima je kritično svojstvo u formulacijama s esterskim, sintetičkim ili prirodnim uljima [23]. S formulacijom REF.BIO, biorazgradljivim uljem s tržišta, provedena su usporedna ispitivanja svojstava. U tablici 10 su prikazana osnovna svojstva stabilnosti, aktivnosti prema bakru i dinamičko mehanička svojstava. Sve su formulacije bistre, što znači da su sve komponente u sustavu kompatibilne. Formulacije su neaktivne prema bakru, što znači da se mogu primijeniti i za obradbu obojenih metala.

Tablica 10: Sastav ispitivanih ulja za obradbu metala i njihova osnovna svojstva

SASTAV /Formulacija	REF.Min	R-BIO1	R-BIO2	R-BIO3	R-BIO4	REF.BIO
Mineralno ulje	+	-	-	-	-	-
Ester E1/E2/E3/E4	-	+	+	+	+	+
AD-VIS	+	- (a)	- (a)	- (a)	- (a)	-
AD-Sa	+/-	+	++	+++	+	-
AD-PE	+/-	+	++	+++	++	+/-
Izgled i boja	bistro	bistro	bistro	bistro	bistro	bistro
Korozivnost, Cu, 3h, 100 °C	1b	2b	2b	+2b	1b	1a
T.zavarivanja / N	1600	2000	2500	3150	2500	1260
Srednji promjer istrošenja / mm	0,69	0,50	0,51	0,57	0,57	0,63
Površina istrošenja / mm ²	37,4	21,4	10,7	6,3	9,7	37,7
Specifični površinski tlak / MN m ⁻²	8,02	14,01	28,03	47,6	30,92	7,95

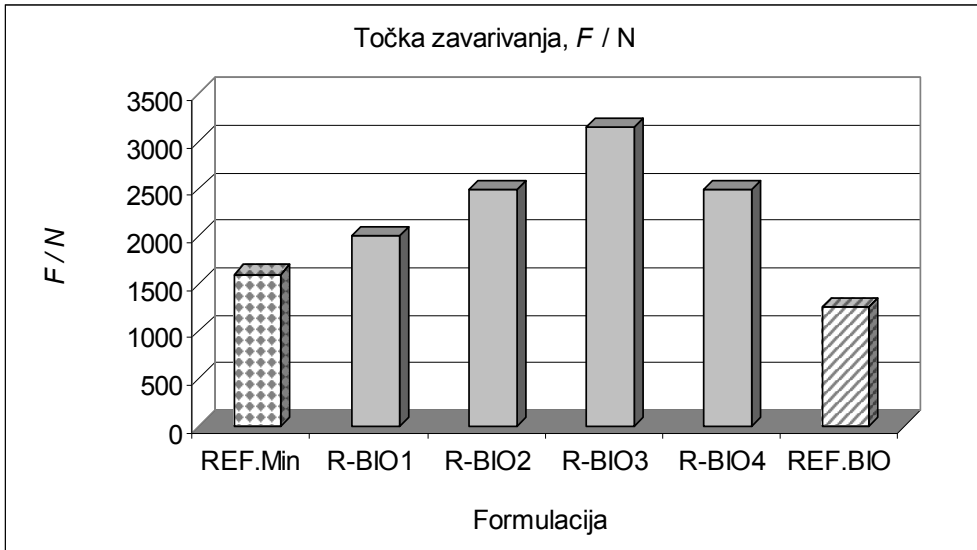
a = formulacija mutna, sadržaj aditiva, w / %: +++ = 3 - 5, ++ = 2 - 2,5, + = 1

Na slikama 7 do 10 prikazani su rezultati dobiveni određivanjem svojstava na temelju kojih se procjenjuje djelotvornost podmazivanja ispitivanih BIO formulacija u usporedbi s referentnim uljem mineralne osnove (REF.Min) i referentnim biorazgradljivim uljem (REF.BIO).

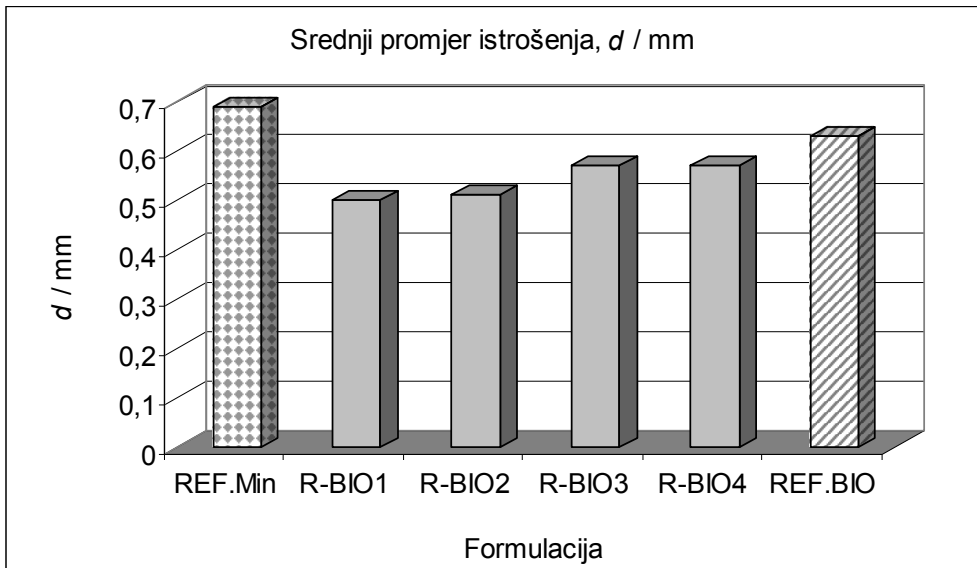
Određivanjem točke zavarivanja, slika 7, najbolje svojstvo odnosno najveću čvrstoću mazivog sloja pokazala je formulacija R-BIO 3.

Rezultati na slici 8 pokazuju da gotovo sve formulacije imaju dobru vrijednost srednjeg promjera istrošenja, odnosno da im je otpornosti na tlak u blagim uvjetima podmazivanja dobra. Najmanje istrošenje je pokazala formulacija R-BIO 1.

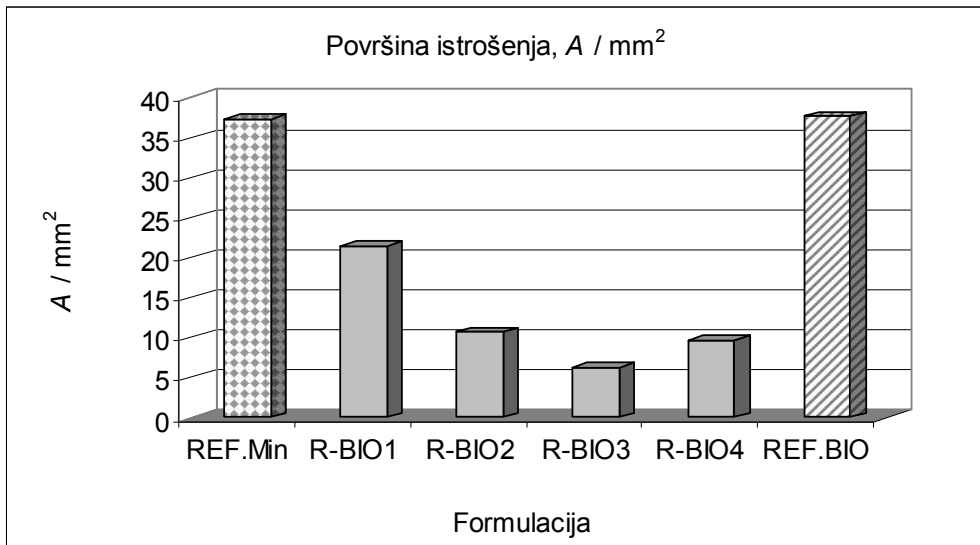
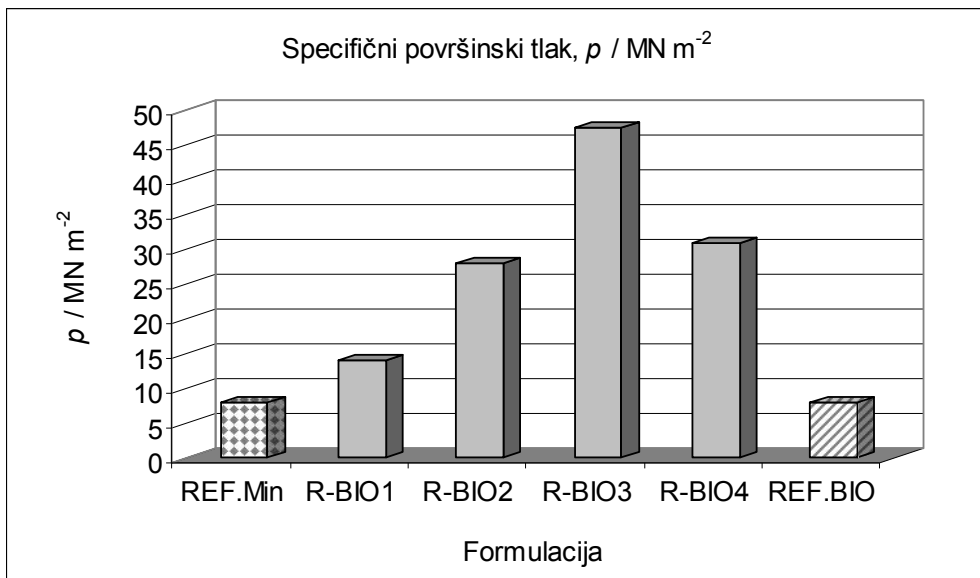
Rezultati dobiveni za površinu istrošenja, slika 9, pokazuju kako se po tome svojstvu ispitivane formulacije međusobno vrlo razlikuju. Sve R-BIO formulacije imaju znatno manje površine istrošenja od usporedbenih formulacija.



Slika 7: Točka zavarivanja ispitivanih formulacija ulja za obradbu metala, F / N



Slika 8: Srednji promjer istrošenja ispitivanih formulacija ulja za obradbu metala, d / mm

Slika 9: Površina istrošenja formulacija ispitivanih ulja za obradbu metala, A / mm^2 Slika 10: Specifični površinski tlak ispitivanih formulacija ulja za obradbu metala, p / MNm^{-2}

Otpornost na visoke tlakove, određena na Reichertovoj vagi prikazana je na slici 10. Vidljivo je kako je u odnosu na referentna maziva otpornost na visoke tlakove svih R-BIO formulacija bolja. Najbolji rezultat dobiven je s formulacijom R-BIO3. U tablici 11 prikazani su svi rezultati dobivenih svojstava na pojedinom ispitnom uređaju za sve formulacije ulja za obradbu metala i to prema djelotvornosti. Najlošija svojstva podmazivanja ima REF.BIO a zatim REF.Min formulacija.

Tablica 11: Ukupni rezultati dobiveni za ispitivane formulacije

ISPITANO SVOJSTVO	Redoslijed djelotvornosti formulacija
Srednji promjer istrošenja, d / mm	R-BIO1<R-BIO2<R-BIO4<R-BIO3<REF.BIO<REF.Min
Točka zavarivanja, F / N	REF.BIO<REF.Min<R-BIO1<R-BIO2=R-BIO4<R-BIO3
Površina istrošenja, A / mm^2	REF.BIO>REF.Min>R-BIO1>R-BIO2>R-BIO4>R-BIO3
Specifični površinski tlak, $p / \text{MN m}^{-2}$	REF.BIO>REF.Min>R-BIO1>R-BIO2>R-BIO4>R-BIO3
UKUPNI REZULTAT	R-BIO3>R-BIO4>R-BIO2>R-BIO1>REF.Min>REF.BIO

Ocjenjujući ukupno dobivene rezultate na tri laboratorijska uređaja za ispitivanje dinamičko mehaničkih svojstava maziva, rabljena u ovom radu, većinu najboljih svojstava pokazala je formulacija R-BIO 3. Prema tome, ta se formulacija može primijeniti za operacije obradbe za koje su karakteristični zahtjevni radni uvjeti, primjerice pri narezivanju navoja. Ostale formulacije se mogu primijeniti za lakše operacije obradbe, npr. tokarenje, piljenje ili brušenje.

Osim dinamičko mehaničkih svojstava, ispitivanim novim formulacijama određena su i ostala fizikalno kemijska svojstva, koja ove vrste maziva moraju posjedovati. Najveća viskoznost formulacije ulja koja je namiješana za ova ispitivanja bila je 16 a najmanja $4,5 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ na $40 \text{ }^\circ\text{C}$, što ovim uljima daje i odlična svojstva hlađenja. Za nastavak istraživanja valja primijeniti druge vrste aditiva i više različitih vrsta estera, posebice onih veće viskoznosti. Takve formulacije bi se mogle primijeniti za zahtjevnije operacije obradbe, osobito za one koje se provode pri malim brzinama.

6. Zaključak

U ovom istraživanju ispitano je više vrsta biorazgradljivih baznih ulja, a to su sintetički esteri iz zasićenih biljnih ulja na tržištu i oni dobiveni vlastitim postupkom. Od aditiva upotrijebljeni su esteri fosforne kiseline, sulfurirano prirodno ulje neaktivnog tipa i prirodni visokobazični naftni sulfonat. Nove namiješane smjese aditiva u ispitivanim baznim uljima pokazale su dobra svojstva stabilnosti, osim visokobazičnog naftnog sulfonata koji je dao mutne smjese, što znači da je nekompatibilan s ovim uljima.

Priredeno je više vrsta biorazgradljivih ulja za obradbu metala različitih viskoznosti ($4,5\text{-}16 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ na $40 \text{ }^\circ\text{C}$) s malim i većim sadržajem aditiva. Stupanj aditivacije je bio u nizu R-BIO1<R-BIO4<R-BIO2<R-BIO3. Svojstva podmazivanja idu od boljih ka lošijima redoslijedom: R-BIO3>R-BIO4>R-BIO2>R-BIO1, tako da se može izabrati

optimalno mazivo prema specifičnim zahtjevima operacije obradbe. Moguća primjena ovih BIO reznih ulja je široka, a ovisi o zahtjevima operacije obradbe, metodama podmazivanja i ekološkoj svijesti potrošača.

Nova BIO rezna ulja mogu se primijeniti za podmazivanje posebnim metodama kao što su podmazivanje minimalnom količinom maziva (MQL), zamagljivanje, naštrcavanje, i sl. Za klasične metode obradbe valja ih primijeniti kada se traži izvanredna kakvoća površine. BIO rezna ulja mogu se primijeniti u slučajevima kada mazivo potpuno prelazi u okoliš (*total-loss* primjena), primjerice tijekom piljenja, brušenja, narezivanja i ostalih operacija obradbe metala na cijevima i drugim konstrukcijama na otvorenom prostoru.

Literatura

1. Mang, T., Schmierstoffe und Umwelt - Die Schmierstoffentwicklung im Einfluss der Umweltgesetzgebung, *Tribologie und Schmierungstechnik*, **38**, 4, 231.-236., 1991.
2. DBL 6714, Liefervorschrift - Negativliste inhaltsstoffe von prozess-stoffen, 1991.
3. CONCAWE (Europska organizacija uljnih kompanija za zaštitu okoliša i zdravlja) 2/88., 8/82.
4. 67/548/EEC - Dangerous Substance Directive, basic directive & special (EU)
5. TRGS 900/901 ser. No.72 Grenzwerte in der Luft am Arbeitsplatz, Luftgrenzwerte – MAK und TRK, "Limits for air in the workplace –air limits", Maertz 1996.
6. Vržina, J., Schiesl, V., Šateva, M., Ekološki prihvatljiva maziva, *Goriva i maziva*, **39**, 4, 229.-244., 2000.
7. De Caro, P., Inovate through Biolubricants, 15th International Colloquim Tribology, Esslingen, 2006.
8. Canter, N., Trends in Extreme Pressure Additive, *Tribology & Lubrication Technology*, **9**, 10.-17., 2007.
9. Warne, T.M., Halder, C.A., Toxicity of Lubricating Oils, *Lubrication Engineering*, **42**, 1986.
10. Whitby, R. D., Bio-lubricants: Application and Prospects, 15th International Colloquim Tribology, Esslingen, 2006.
11. Petran, J., Pedišić, Lj., Orlović, M., Podolski, Š., Bradač, V., Biomaziva iz prirodnih otpadnih ulja i masti, *Goriva i maziva*, **47**, 6, 463.-478., 2008.
12. Cavalcanti da Silva, J.A., Habert, A.C., Freire, D.M.G., Development of a Biodegradable Lubricant from Castor Biodiesel Esters, 16th International Colloquim Tribology, Esslingen, 2008.
13. Wildersohn, M., Esterole - Struktur und Chemich-physikalische Eigenschaften, *Tribologie und Schmierungstechnik*, **2**, 1985.
14. Carnes, K., Europeans adopt Group VI base oils, API unlikely to follow suit, *Tribology & Lubrication Technology*, **12**, 14.-19., 2003.
15. Ivušić, V., *Tribologija*, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2002.

16. Bergseth, E., Torbacke, M., Olofsson, U., Wear in Environmentally adopted Lubricants with AW/EP Technology, 16th International Colloquim Tribology, Esslingen, 2008.
17. Canter, N., Boundary Lubricity Additive, *Tribology & Lubrication Technology*, **9**, 10.-18. 2009.
18. Riga, A, Hong, H, Kornbrekke, R, Cahoon, J. and Vinci, J., Reactions of overbased Sulfonates and Sulfurized Compounds with Ferric Oxide, *Lubrication Engineering*, **49**, 1, 65.-71., 1993.
19. Clason, D.L., Vinci, J.M., Metalworking Additives - A new Approach to EP Properties, Sixth International Colloquim Tribology, Esslingen, 1988.
20. Kotvis, P.V., Overview of the Chemistry of Extreme-Pressure Additives, *Lubrication Engineering*, **42**, 6, 1986.
21. Međunarodne norme ASTM, DIN, ISO.
22. De Chiffre, L., Belluco, W., Investigation of Cutting Fluid Performance Using Different Machining Operation, *Lubrication Engineering*, **58**, 19, 2002.
23. Minami, I., Hasegawa, T., Memita, M., Investigation of Antiwear Additives for synthetic Esters, *Lubrication Engineering*, **58**, 1, 2002.

Ključne riječi	Keywords
Biorazgradljiva bazna ulja	Biodegradable base oils
Biorazgradljive tekućine	Biodegradable fluids
Ulja za obradbu metala	Metalworking oils
Podmazivanje, svojstva	Lubrication properties
Esteri iz prirodnih ulja i masti	Esters from natural oils and fats

Autori

Ljiljana Pedišić¹⁾, Jasenka Petran²⁾, Jasminka Munić¹⁾, Irena Polenus¹⁾

¹⁾ Maziva-Zagreb d.o.o., Član INA Grupe, Radnička cesta 175, Zagreb, ljiljana.pedisic@ina.hr

²⁾ INA-Industrija nafte, d.d., Sektor istraživanja i razvoja, Lovinčićeva b.b., Zagreb

Primljeno

1.7.2010.

Prihvaćeno

9.9.2010.