

Rafał Kozdrach

Instytut Technologii Eksploatacji – PIB

## Wpływ synergizmu dodatków zawierających krzem na zmiany charakterystyk trybologicznych smaru plastycznego

W artykule przedstawiono wyniki badań wpływu oddziaływania dodatków zawierających krzem na właściwości trybologiczne kompozycji smarowej. Do modyfikacji smaru plastycznego, wytworzonego na bazie mineralnej i zagęszczonego 12-hydroksystearianem litu, zastosowano hydrofobową krzemionkę amorficzną Aerosil® R972, hydrofilową krzemionkę amorficzną Aerosil® 300, montmorylonit (jako przedstawiciel krzemianów warstwowych) oraz mieszaniny: hydrofobowej krzemionki amorficznej z hydrofilową krzemionką amorficzną, hydrofobowej krzemionki amorficznej z montmorylonitem oraz hydrofilowej krzemionki amorficznej z montmorylonitem. Wykonano badania właściwości smarnych objęte normą dla analizowanej grupy środków smarowych, a uzyskane wyniki porównano ze sobą i oceniono wpływ oddziaływania różnych dodatków na wartość badanych parametrów. Do oceny właściwości trybologicznych wykorzystano wyniki badań granicznego obciążenia zużycia, obciążenia zespawania, obciążenia zacierającego, granicznego obciążenia zatarcia oraz granicznego nacisku zatarcia. Na podstawie wyników badań trybologicznych wybranych kompozycji smarowych stwierdzono istnienie synergistycznego oddziaływania między dodatkami modyfikującymi zastosowanymi w badanych kompozycjach smarowych, czyli hydrofobową krzemionką amorficzną, hydrofilową krzemionką amorficzną oraz montmorylonitem na zmianę wartości poszczególnych parametrów określających poziom właściwości trybologicznych badanych kompozycji smarowych.

Słowa kluczowe: smar plastyczny, właściwości smarne, właściwości przeciwzużyciowe, właściwości przeciwzatarciowe, aparat czterokulowy, dodatki modyfikujące, faza rozpraszana, faza rozpraszająca.

### The influence of synergism additives containing silica on the tribological characteristics change of lubricating grease

The paper presents the results of research on the influence of additives containing silica on the tribological properties of selected lubricating compositions. The study used greases based on paraffin oil of pharmaceutical purity. As a thickener of lubricating greases, lithium 12-hydroxystearate was used. The lubricating compositions were produced using modified additives in the form of hydrophobic amorphous silica Aerosil® R972, hydrophilic amorphous silica Aerosil® 300, laminated silicates in the form of montmorillonite and mixtures of hydrophobic amorphous silica Aerosil® R972 with hydrophilic amorphous silica Aerosil® 300, hydrophobic amorphous silica Aerosil® R972 with laminated silicates in the form of montmorillonite and hydrophilic amorphous silica Aerosil® 300 with laminated silicates in the form of montmorillonite. Research on lubricating properties was covered by the standard for analyzed group of lubricants, the results were compared with each other and the effect of the impact of various additives on the value of the parameters studied was evaluated. The tribological properties of the tested compositions were determined by measurement of the limiting load of wear ( $G_{oz/40}$ ), welding load ( $P_2$ ), scuffing load ( $P_1$ ), limiting load of scuffing ( $P_{oz}$ ) and the limiting pressure of seizure ( $p_{oz}$ ). The results of tribological investigations of lubricating compositions affirmed the existence of synergistic effect between modified additives used in researched lubricating compositions, namely hydrophobic amorphous silica Aerosil® R972, hydrophilic amorphous silica Aerosil® 300 and laminated silicates in the form of montmorillonite and their mixtures on the change in value of particular parameters determining the level of tribological properties of the researched lubricating compositions.

Key words: lubricating greases, lubricating properties, antiwear properties, antiscaffing properties, four-ball machine, modified additives, dispersed phase, dispersion phase.

## Wprowadzenie

Właściwości smarów plastycznych zależą od ich składów oraz technologii wytwarzania i są kształtowane między innymi poprzez zastosowanie odpowiednio dobranych dodatków uszlachetniających [19]. W skład typowych pakietów dodatków uszlachetniających smary plastyczne wchodzi między innymi antyutleniacze, dodatki przeciwzużyciowe i przeciwzatarciowe oraz przeciwkorozyjne czy adhezyjne. Nie tylko obecność dodatku decyduje o właściwościach użytkowych smaru, ale również sposób wbudowania go w strukturę smaru plastycznego. Wprowadzanie dodatków do smarów plastycznych sprawia wiele trudności technologicznych, ponieważ cząsteczki dodatku adsorbują się na powierzchni zagęszczacza, co w konsekwencji może prowadzić do obniżenia efektywności działania takiego komponentu, a nawet do zmniejszenia stabilności smaru [5, 13, 19, 23, 24, 26]. Do smarów plastycznych należy stosować odpowiednio, specjalnie wyselekcjonowane, dodatki w ilości determinującej poprawę ich właściwości użytkowych. Smary plastyczne bardzo dobrze mieszają się ze stałymi dodatkami smarnymi, które zmniejszają siłę tarcia oraz zwiększają odporność węzła tarcia na obciążenia i zatarcie. W trudnych warunkach pracy dodatki te rozszerzają skuteczność działania środka smarnego dzięki odporności na czynniki chemiczne oraz lepszej wytrzymałości na działanie wysokiej temperatury. Najczęściej wśród tego typu dodatków stosuje się grafit, disiarczek molibdenu, politetrafluoroetylen, miedź oraz chloroparafiny [18, 23].

We współczesnej technice smarowniczej do poprawy właściwości trybologicznych kompozycji smarowych bardzo często używa się substancji krystalicznych o budowie warstwowej, które zapewniają im mały współczynnik tarcia. Mechanizm działania tych substancji polega na wytworzeniu w procesie tarcia na współpracujących powierzchniach cienkiej warstewki chroniącej trące powierzchnie przed bezpośrednim stykiem, związanej fizycznie lub chemicznie z podłożem, charakteryzującej się małą wytrzymałością na ścinanie oraz dużą plastycznością i odpornością cieplną [14, 15].

Współcześnie dąży się jednak do tego, aby substancje smarne były coraz bardziej przyjazne dla środowiska, dlatego należy stosować środki, które nie zawierają w swym składzie metali ciężkich, chlorowców, siarki czy fosforu [9]. Postanowiono zatem zastosować nietoksyczne dodatki w postaci hydrofobowej krzemionki amorficznej, hydrofilowej krzemionki amorficznej, krzemianu warstwowego oraz ich mieszanin, które mają za zadanie poprawić właściwości trybologiczne badanych smarów plastycznych.

Jako fazę dyspergującą zastosowano głęboko oczyszczony mineralny olej biały o czystości farmaceutycznej Finavestan A360B, spełniający wymagania czystości według FDA 21

CFR 172-878, farmakopei europejskiej i USA oraz dyrektywy 2002/72/EC. Olej mineralny A360B nie zawiera siarki i aromatycznych węglowodorów, jest bezbarwny, bez zapachu, jego lepkość w temp. 40°C wynosi 70 mm<sup>2</sup>/s, temperatura płynięcia to -18°C, temperatura zapłonu 250°C, a gęstość w 15°C – 870 kg/m<sup>3</sup>. Olej ten ma zastosowanie jako plastifikator przy wytwarzaniu polistyrenu i jako wypełniacz do elastomerów termoplastycznych. Jest stosowany w przemyśle kosmetycznym i farmaceutycznym jako dodatek przeciwpianny, film ochronny i substancja do uwalniania z form w przemyśle spożywczym, a także jako środek smarowy chroniący elementy maszyn spożywczych przez zużyciem i zatarciem oraz jako baza olejowa smarów plastycznych [12].

Jako fazę zdyspergowaną badanych kompozycji smarowych zastosowano 12-hydrostearynian litu, który jest białym ciałem stałym w postaci proszku. Ma wysoką temperaturę topnienia wynoszącą 200°C, dlatego może być wykorzystywany jako faza zdyspergowana w smarach plastycznych. Dzisiaj większość smarów używanych w pojazdach mechanicznych, statkach powietrznych i maszynach ciężkich zawiera stearyniany litu, głównie 12-hydroksystearynian litu [28]. Smary można otrzymywać z dodatkiem kilku różnych mydeł metalicznych. Niektóre smary wytwarza się z wodorotlenku litu, sodu, baru i mydeł wapniowych. Smary na bazie mydeł litowych są często stosowane ze względu na dużą odporność na wodę, utleniałość czy stabilność mechaniczną. Zagęszczacze mydlane w zależności od rodzaju kwasu tłuszczowego mają również dobre właściwości w wysokich lub niskich temperaturach. W celu otrzymania 12-hydroksystearynianu litu, wodorotlenek litu i kwas tłuszczowy są łączone w środowisku wodnym. Podczas energicznego mieszania rozcieńczony monohydrat wodorotlenku litu dodaje się stopniowo do zawiesiny kwasu tłuszczowego w wodzie ogrzanej do temperatury nieco poniżej temperatury wrzenia [20]. Ponieważ mydła litowe sprawiają trudność przy filtrowaniu, magazynuje się je w wyniku suszenia rozpyłowego. Zazwyczaj 12-hydroksystearynian litu jest stosowany w olejach syntetycznych, takich jak olej silikonowy czy estrowy, nie wyklucza to jednak jego używania w olejach mineralnych czy roślinnych. Oleje syntetyczne są korzystniejsze ze względu na większą stabilność i zdolność do pracy w ekstremalnych temperaturach. Kwas 12-hydroksystearynowy jest otrzymywany poprzez uwodornienie oleju rycynowego [16]. Po pierwotnej reakcji nasycania wiązań podwójnych, odwodnienie i redukcję grupy hydroksylowej prowadzi się z kwasem stearynowym.

Jednym z perspektywicznych kierunków poprawienia właściwości trybologicznych smarów plastycznych jest zastosowanie dodatków nieorganicznych, do których można

zaliczyć hydrofilową krzemionkę koloidalną, czyli ditlenek krzemu o wymiarach cząstek 7÷40 nm, tworzący rozbudowane struktury przestrzenne, w których każdy atom krzemu jest połączony z czterema atomami tlenu, a każdy atom tlenu łączy się z dwoma atomami krzemu. Powierzchnia krzemionki zawiera także atomy wodoru i grupy hydroksylowe. Dzięki swojemu charakterowi polarnemu i siłom van der Waalsa łatwo wiąże się ona z cząsteczkami olejów. Modyfikacja krzemionki dimetylodichlorosilanem znacznie zmniejsza zjawisko aglomeracji ziaren krzemionki, pozwalając na łatwiejsze i bardziej skuteczne wbudowanie cząsteczek w strukturę smaru plastycznego, nawet przy łagodnych warunkach mieszania. Jest ona substancją o wysokiej temperaturze topnienia i wrzenia, charakteryzuje się niezwykłą odpornością chemiczną, ponadto jest nietoksyczna – co jest niezwykle ważne przy komponowaniu biodegradowalnych środków smarowych. Stosuje się ją jako doskonały środek zagęszczający oraz antysedymencyjny. Poprawa własności trybologicznych przypisywana jest dużej powierzchni właściwej oraz bardzo dobrym oddziaływaniom na granicy faz [1, 2, 10, 17].

W badaniach zastosowano także krzemionkę płomieniową Aerosil® R972, która składa się z cząsteczek o przeciętnych rozmiarach, wynoszących 16÷20 nm. Cząsteczki te są hydrofobowe dzięki warstwie silikonowej tworzonej poprzez dimetylodichlorosilan, który jest zaabsorbowany lub nałożony na powierzchni cząsteczek krzemionki. Powlekanie cząsteczek krzemionki warstwą silikonową sprawia, że zmniejsza się siła łączenia cząsteczek. Tworzy ona trójwymiarowy żel w płynach poprzez wytwarzanie wiązań hydrogenowych. Żel ten stosunkowo łatwo rozpada się pod ciśnieniem (efekt tiksotropowy). Wchłania on także substancje znajdujące się na jego powierzchni. Właściwości te pozwalają, by krzemionka była wykorzystywana jako adsorber, środek do produktów przeciwstarzeniowych, substancja odpieniająca czy wysuszająca. Może on również znaleźć swoje zastosowanie jako środek uzupełniający, stabilizator, substancja żelotwórcza,

substancja pozwalająca na odpowiednie dostosowanie lepkości oraz jako środek zwiększający odporność na wodę. Żel ten jest także używany w gumach silikonowych i silikonowych masach uszczelniających, farbach i powłokach farb drukarskich, żelach, klejach i środkach ochrony roślin. Aerosil® R972 kontroluje właściwości reologiczne ciekłych układów złożonych i jest odporny na działanie wody, hydrofobizuje układy ciekłe. Aerosil® R972 określa się jako hydrofobową wysoko zdyspergowaną kwaśną krzemionkę w postaci pyłu, przy czym 1 g Aerosilu® R972 zawiera  $3 \cdot 10^{17}$  cząsteczek i dzięki temu ma bardzo dobrze rozwiniętą powierzchnię wynoszącą 130 m<sup>2</sup>/g, zawartość węgla na poziomie 0,6÷1,2%, wilgotność: 0,5%, pH < 2,0, a zawartość SiO<sub>2</sub> > 99,8% [3, 4, 27].

Istotną rolę w modyfikowaniu właściwości trybologicznych smarów plastycznych odgrywają wielowarstwowe nanokrzemiany, z których najczęściej wykorzystywany jest montmorylonit o wzorze M<sub>x</sub>(Al<sub>4-x</sub>Mg<sub>x</sub>)Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>(OH)<sub>4</sub> i rozmiarze cząstek 100÷150 nm. Są one zbudowane z pakietów trójwarstwowych zawierających jedną warstwę oktaedryczną, umieszczoną pomiędzy dwiema warstwami tetraedrycznymi. Warstwa oktaedryczna zbudowana jest z tlenku glinu lub tlenku magnezu i łączy się z dwiema zewnętrznymi krzemowymi warstwami (tetraedrycznymi) poprzez wspólne atomy tlenu. Montmorylonit zmodyfikowany za pomocą czwartorzędowych soli amoniowych staje się hydrofobowy i jest kompatybilny w stosunku do smarów plastycznych, modyfikując ich właściwości smarne. Do powierzchni montmorylonitu chemicznie przyłączone są organiczne hydrofobujące środki, co umożliwia jego trwałe związanie ze smarami plastycznymi [6, 11, 21, 22].

Celem pracy było zbadanie wpływu oddziaływania dodatków zawierających krzem na zmianę wartości podstawowych parametrów trybologicznych kompozycji smarowych mających zastosowanie w przemyśle spożywczym, opracowanych w Instytucie Technologii Eksploatacji – PIB w Radomiu.

## Część doświadczalna

### Charakterystyka obiektów badań

Do badań wykorzystano smary plastyczne sporządzone na bazie oleju parafinowego o czystości farmaceutycznej. Jako fazę zdyspergowaną użyto 12-hydroksystearynian litu. Do modyfikacji smarów plastycznych zastosowano hydrofobową krzemionkę amorficzną, hydrofilową krzemionkę amorficzną, montmorylonit oraz mieszaniny: hydrofobowej krzemionki amorficznej z hydrofilową krzemionką amorficzną w stosunku 1:1, hydrofobowej krzemionki amorficznej z montmorylonitem w stosunku 1:1 oraz hydrofilowej krzemionki amorficznej z krzemianem warstwowym w stosunku 1:1.

Wykorzystując wybrane składniki, wytworzono smary mieszające się w drugiej i trzeciej klasie konsystencji i mające zastosowanie w przemyśle spożywczym. Przyjęto następujące oznaczenia wytworzonych kompozycji:

- smar A – olej mineralny (parafinowy) z zagęszczaczem litowym;
- smar B – olej mineralny (parafinowy) z zagęszczaczem litowym zmodyfikowany hydrofobową krzemionką amorficzną;
- smar C – olej mineralny (parafinowy) z zagęszczaczem litowym zmodyfikowany hydrofilową krzemionką amorficzną;
- smar D – olej mineralny (parafinowy) z zagęszczaczem

litowym zmodyfikowany krzemianem warstwowym – montmorylonitem;

- smar E – olej mineralny (parafinowy) z zagęszczaczem litowym zmodyfikowany mieszaniną hydrofobowej krzemionki amorficznej z hydrofilową krzemionką amorficzną;
- smar F – olej mineralny (parafinowy) z zagęszczaczem litowym zmodyfikowany mieszaniną hydrofobowej krzemionki amorficznej z montmorylonitem;
- smar G – olej mineralny (parafinowy) z zagęszczaczem

litowym zmodyfikowany mieszaniną hydrofilowej krzemionki amorficznej z montmorylonitem.

We wczesnej fazie eksperymentu podjęto badania nad ilością dodatku, jaką należy wprowadzić do kompozycji smarowej. Przeprowadzono testy z kompozycjami zawierającymi od 1 do 10% dodatku. Każdy z wymienionych wyżej dodatków wprowadzono do struktury smaru w ilości 3% m/m. Tak wytworzone kompozycje smarowe oznaczono następnie symbolami: A, B, C, D, E, F i G.

## Badania właściwości trybologicznych

### Aparatura

Do wyznaczenia właściwości trybologicznych badanych kompozycji smarowych wykorzystano aparat czterokulowy T-02 [7, 8, 25]. W celu wyznaczenia wymiarów śladu zużycia powierzchni kulek testowych zastosowano mikroskop optyczny Nikon MM-40 [25]. Uzyskane wyniki posłużyły do określenia wartości  $G_{oz/40}$  oraz  $p_{oz}$ , czyli oceny właściwości przeciwzużyciowych i przeciwwzatarciowych smarów plastycznych poddanych badaniom trybologicznym.

### Sposób prowadzenia badań

Właściwości smarne badanych kompozycji zostały określone poprzez pomiar granicznego obciążenia zużycia ( $G_{oz/40}$ ), obciążenia zespawania ( $P_z$ ), obciążenia zacierającego ( $P_t$ ), granicznego obciążenia zatarcia ( $P_{oz}$ ) oraz granicznego nacisku zatarcia ( $p_{oz}$ ) na aparacie czterokulowym. Elementami testowymi były kulki o średnicy 12,7 mm, wytworzone ze stali łożyskowej ŁH 15, o chropowatości powierzchni  $Ra = 0,32 \mu\text{m}$  i twardości 60÷65 HRC. Pomiar granicznego obciążenia zużycia ( $G_{oz/40}$ ) wykonano przy obciążeniu węzła tarcia siłą 392,4 N przez cały czas trwania testu (3600 s) oraz przy prędkości obrotowej kulki wynoszącej 500 obr./min, zgodnie z warunkami testu przewidzianymi w WTWT-94/MPS-025 [30]. Pomiar obciążenia zespawania przeprowadzono według normy PN-76/C-04147. Oznaczenie to polegało na przeprowadzeniu 10-sekundowych biegów zespołu czterech kulek w obecności środka smarowego pod coraz większym obciążeniem aż do zespawania kulek. Natomiast pomiar właściwości smarnych w warunkach zacierania (tj. pod ciągle

wzrastającym obciążeniem w czasie biegu badawczego) prowadzono zgodnie z metodyką opracowaną przez ITeE – PIB. Badanie wykonano przy liniowo wzrastającym obciążeniu od 0 do 7200 N w czasie 18 s, przy prędkości wrzeciona 500 obr./min i prędkości narastania obciążenia 409 N/s. Gdy następuje nagły wzrost momentu tarcia, poziom obciążenia węzła określany jest jako obciążenie zacierające  $P_t$ . Pomiar prowadzono do chwili osiągnięcia granicznego momentu tarcia 10 Nm lub maksymalnego obciążenia aparatu 7200 N. Ten punkt określono jako graniczne obciążenie zatarcia  $P_{oz}$ . Za wynik końcowy przyjmowano średnią arytmetyczną z co najmniej trzech oznaczeń nieróżniących się od siebie więcej niż o 10%. Do obróbki statystycznej wyników zastosowano test Q-Dixona przy poziomie ufności 95%.

Graniczny nacisk zatarcia jest miarą właściwości przeciwwzatarciowych środków smarowych w warunkach zacierania. Oznaczenie tego parametru polegało na wyliczeniu jego wartości zgodnie ze wzorem:  $p_{oz} = 0,52 \cdot P_{oz} / d_{oz}^2$ , gdzie  $P_{oz}$  – graniczne obciążenie zatarcia, a  $d_{oz}$  – średnica skazy powstałej na kulkach stalowych użytych do badania [7, 8, 25, 29].

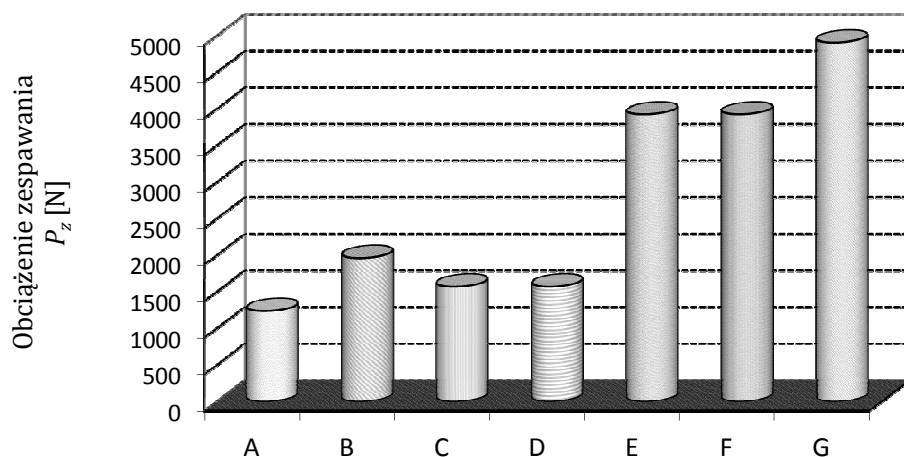
Niepewność wyznaczenia badanych wielkości (granicznego obciążenia zużycia  $G_{oz/40}$ , obciążenia zespawania  $P_z$ , obciążenia zacierającego  $P_t$ , granicznego obciążenia zatarcia  $P_{oz}$  oraz granicznego nacisku zatarcia  $p_{oz}$ ) oszacowano na podstawie klasy dokładności zastosowanej aparatury pomiarowej. Przynależność poszczególnych wyników badanych wielkości, tj.  $G_{oz/40}$ ,  $P_z$ ,  $P_t$ ,  $P_{oz}$  i  $p_{oz}$ , do zbioru danych weryfikowano za pomocą testu Q-Dixona przy 95-procentowym poziomie ufności.

## Omówienie wyników

Dla sporządzonych kompozycji smarowych wyznaczono obciążenie zespawania  $P_z$ . Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunku 1.

Ocena właściwości przeciwwzatarciowych przy skokowo narastającym obciążeniu węzła tarcia wykazała korzystny wpływ zastosowanych dodatków na trwałość filmu

smarowego (rysunek 1). Suma oddziaływań poszczególnych modyfikatorów na właściwości przeciwwzatarciowe była mniejsza niż ich współdziałanie, które doprowadziło do znacznej poprawy właściwości trybologicznych badanych smarów plastycznych. Najkorzystniejszymi właściwościami przeciwwzatarciowymi charakteryzuje się kompozycja G. Dla smaru B



Rys. 1. Obciążenie zespawania węzła tarcia smarowanego kompozycjami z różnymi dodatkami modyfikującymi

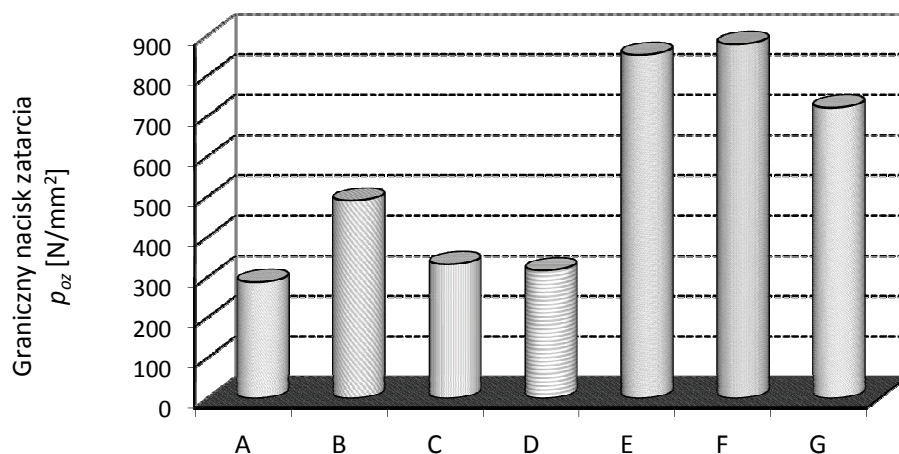
zaobserwowano wzrost wartości  $P_z$  o 59% w porównaniu z kompozycją podstawową, natomiast dla kompozycji C i D odnotowano wzrost wartości  $P_z$  o 27% w porównaniu z kompozycją podstawową. Kompozycja E wykazywała bardzo korzystne zmiany właściwości przeciwzatarciowych (wzrost wartości parametru  $P_z$  o 217% w stosunku do kompozycji pozbawionej modyfikatorów). Analogiczną sytuację zaobserwowano dla kompozycji F. Jednak najwyższy wzrost wartości parametru  $P_z$  w stosunku do kompozycji podstawowej (smar A) odnotowano dla kompozycji G. W tym przypadku zauważono wzrost wartości  $P_z$  o 297% w porównaniu z kompozycją podstawową. Mieszanina hydrofobowej i hydrofilowej krzemionki amorficznej oraz krzemionki hydrofobowej z montmorylonitem poprawia właściwości przeciwzatarciowe kompozycji smarowej w stopniu zadowalającym, lecz skuteczniejsze działanie przeciwzatarciowe reprezentuje kompozycja smarowa zmodyfikowana mieszaniną hydrofilowej krzemionki amorficznej z montmorylonitem.

Zastosowanie mieszaniny hydrofobowej i hydrofilowej krzemionki amorficznej oraz hydrofobowej krzemionki amorficznej z montmorylonitem jako modyfikatorów smarów plastycznych podwyższa 3-krotnie obciążenie zespawania w porównaniu do kompozycji podstawowej. Natomiast zastosowanie mieszaniny hydrofilowej krzemionki amorficznej z montmorylonitem jako dodatków smarów plastycznych podwyższa 4-krotnie poziom właściwości przeciwzatarciowych kompozycji smarowej. Wartość obciążenia zespawania jest większa przy zastosowaniu mieszanin dodatków od sumy wartości tego parametru dla kompozycji zmodyfikowanych

poszczególnymi komponentami tych mieszanin.

Miarą właściwości przeciwzatarciowych badanych kompozycji smarowych w warunkach zacierania jest graniczny nacisk zatarcia  $p_{oz}$ . Uzyskane wyniki badań tego parametru przedstawiono na rysunku 2.

Najkorzystniejszymi właściwościami przeciwzatarciowymi w warunkach zacierania charakteryzują się smary F i E: zaobserwowano wzrost wartości  $p_{oz}$  (odpowiednio o 205 i 195%) w porównaniu z kompozycją podstawową



Rys. 2. Graniczny nacisk zatarcia węzła tarcia smarowanego kompozycjami z różnymi dodatkami modyfikującymi

(smar A). Natomiast dla kompozycji G odnotowano wzrost wartości  $p_{oz}$  o 150% w porównaniu z kompozycją podstawową. Dla smaru B zaobserwowano wzrost wartości parametru  $p_{oz}$  o 70% w stosunku do smaru A, który nie był poddany modyfikacji, natomiast dla kompozycji C wzrost wartości wyżej wymienionego parametru wyniósł 15% w stosunku do kompozycji podstawowej. Dla kompozycji, w której jako modyfikator właściwości przeciwzatarciowych zastosowano montmorylonit (smar D), zaobserwowano wzrost wartości parametru  $p_{oz}$  o 10% w stosunku do kompozycji pozbawionej modyfikatora (rysunek 2). W każdym przypadku zauważalne jest to, że współdziałanie dwóch modyfikatorów jest dużo skuteczniejsze niż stosowanie ich pojedynczo. Wyznaczone wartości granicznego nacisku zatarcia wykazały, że użycie mieszaniny hydrofobowej krzemionki amorficznej i montmorylonitu najkorzystniej wpływa na poprawę właściwości przeciwzatarciowych kompozycji smarowych zastosowanych w eksperymencie. Niewiele gorszymi właściwościami charakteryzuje się kompozycja, w której jako modyfikator wykorzystano mieszaninę hydrofobowej i hydrofilowej

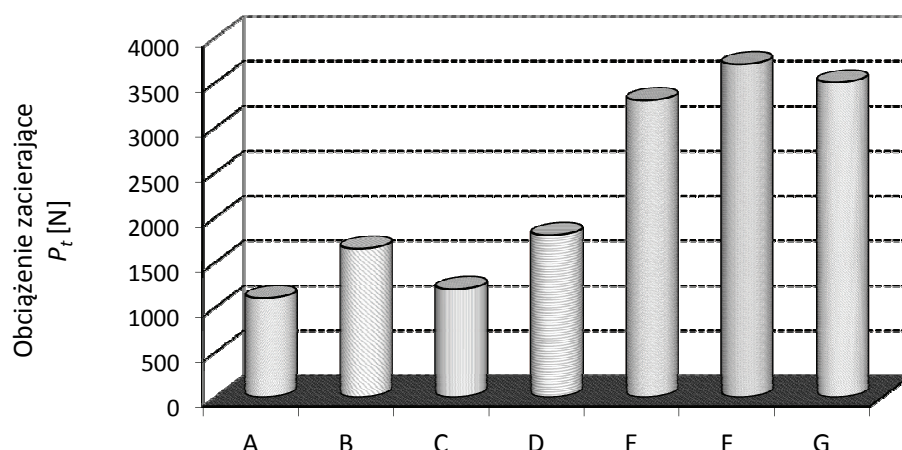
krzemionki amorficznej. Zastosowanie mieszaniny hydrofobowej krzemionki amorficznej i montmorylonitu jako modyfikatora smarów plastycznych poprawia ich właściwości przeciwzatarciowe w stosunku do podstawowej kompozycji smarowej, ale wykazuje słabsze działanie przeciwzatarciowe niż zastosowanie mieszanin hydrofobowej krzemionki z krzemianem warstwowym lub hydrofobowej krzemionki z krzemionką hydrofilową. Użycie mieszanin krzemianu warstwowego w postaci montmorylonitu, hydrofobowej krzemionki amorficznej w postaci Aerosilu® R972 oraz hydrofilowej krzemionki amorficznej w postaci Aerosilu® 300 jako modyfikatorów w smarach plastycznych wykazało pozytywny wpływ tych substancji na odporność warstwy wierzchniej na zacieranie. Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że zastosowanie mieszanin dodatków w badanych kompozycjach smarowych wpływa na tworzenie wysoko odpornych na zacieranie warstw wierzchnich. Większa wartość parametru  $p_{oz}$  w przypadku smarów E, F i G wskazuje, że charakter tworzonych filmów sprzyja zmniejszeniu zużycia.

Dla wszystkich sporządzonych kompozycji smarowych wyznaczono właściwości przeciwzatarciowe w warunkach liniowo wzrastającego obciążenia, charakteryzowane obciążeniem zacierającym  $P_t$ . Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunku 3.

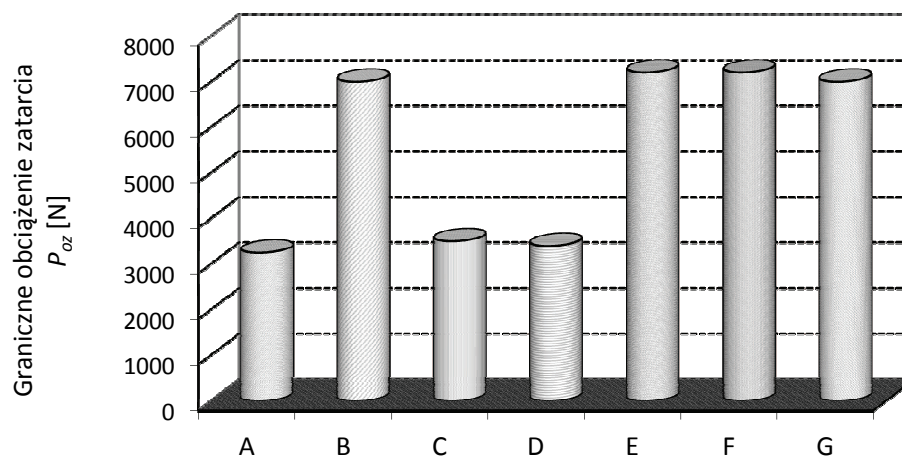
Obciążenie zacierające określa poziom właściwości przeciwzatarciowych badanych smarów w warunkach liniowo wzrastającego obciążenia. Właściwości charakteryzowane przez parametr  $P_t$  określają zdolność filmu smarnego do przenoszenia obciążeń. Najkorzystniejszymi właściwościami przeciwzatarciowymi w warunkach liniowo wzrastającego obciążenia charakteryzuje się smar F – wzrost wartości  $P_t$  o 236% w porównaniu do kompozycji podstawowej (smar A). Nieznacznie słabszymi właściwościami cechują się kompozycje G i E. Zauważono wzrost wartości  $P_t$  odpowiednio o 218 i 200% w porównaniu z kompozycją podstawową, w której nie zastosowano modyfikatorów właściwości przeciwzatarciowych (rysunek 3). Dla smaru B zaobserwowano wzrost wartości parametru  $P_t$  o 50% w stosunku do smaru A, który nie był poddany modyfikacji, natomiast dla kompozycji C wzrost wyżej wymienionego parametru

wyniósł 9% w stosunku do kompozycji podstawowej. Dla kompozycji, w której jako modyfikator właściwości przeciwzatarciowych zastosowano montmorylonit (smar D), zaobserwowano wzrost wartości parametru  $P_t$  o 64% w stosunku do kompozycji pozbawionej modyfikatora. W każdym przypadku zauważalne jest, że współdziałanie dwóch modyfikatorów jest dużo skuteczniejsze niż stosowanie ich pojedynczo. Najwyższą trwałość filmu smarnego zapewnia użycie mieszaniny hydrofobowej krzemionki amorficznej z montmorylonitem, która umożliwia uzyskanie smaru o największej wartości  $P_t$ . Można zatem zakładać, że skuteczność przeciwdziałania zacieraniu będzie zależeć od struktury warstwy granicznej tworzonej przez zastosowane dodatki. Poszczególne cząsteczki w wykorzystanych mieszaninach modyfikatorów w filmie smarnym są ściślej upakowane, co wpływa na rozszerzenie ich wzajemnych oddziaływań, a więc zwiększa się odporność filmu smarnego na przenoszenie większych obciążeń.

Wyznaczono także graniczne obciążenie zatarcia węzła tarcia smarowanego badanymi kompozycjami smarowymi. Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunku 4.



Rys. 3. Obciążenie zacierające węzeł tarcia smarowany kompozycjami z różnymi dodatkami modyfikującymi



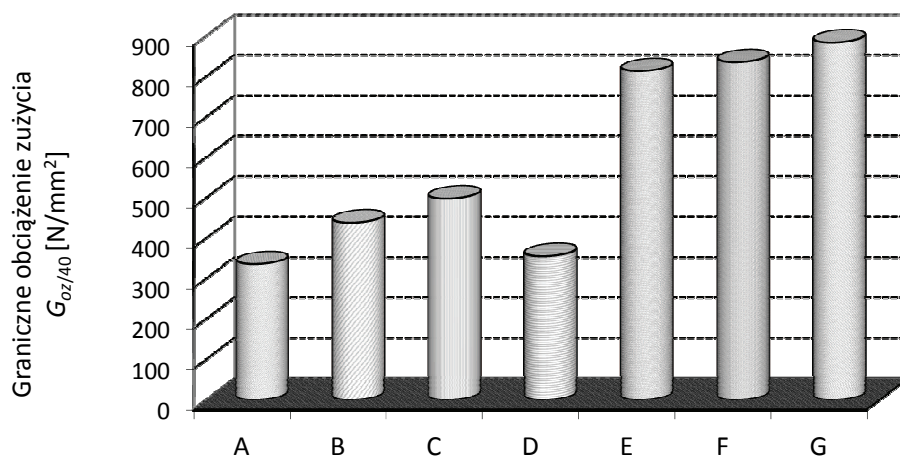
Rys. 4. Graniczne obciążenie zatarcia węzła tarcia smarowanego kompozycjami z różnymi dodatkami modyfikującymi

Graniczne obciążenie zatarcia pozwala określić poziom właściwości przeciwzatrarciovych badanych smarów plastycznych. Najkorzystniejszymi właściwościami przeciwzatrarciovymi charakteryzują się smary E i F, natomiast kompozycje B i G reprezentują podobną, choć minimalnie mniejszą, wartość parametru  $P_{oz}$ . W omawianych kompozycjach zaobserwowano wzrost wartości parametru  $P_{oz}$  o 122% (E i F) i o 115% (B i G) w porównaniu do kompozycji podstawowej, która jest pozbawiona modyfikatorów właściwości smarnych. Dla kompozycji C odnotowano wzrost wartości parametru  $P_{oz}$  o 8% w stosunku do smaru A, który nie był poddany modyfikacji, natomiast dla kompozycji D wzrost wyżej wymienionego parametru wyniósł 5% w stosunku do kompozycji podstawowej (rysunek 4). W każdym przypadku zauważalne jest, że współdziałanie dwóch modyfikatorów jest dużo skuteczniejsze niż stosowanie ich pojedynczo. Najskuteczniejsze działanie środka smarowego po przerwaniu filmu smarowego zapewnia zastosowanie mieszanin hydrofobowej i hydrofilowej krzemionki amorficznej oraz hydrofobowej krzemionki amorficznej z krzemianem warstwowym, które umożliwiają uzyskanie smaru o największej wartości  $P_{oz}$ . Wartości granicznego obciążenia zatarcia dla kompozycji, w których zastosowano mieszaniny dodatków, mieszczą się w granicach 6800÷7200 N, co może świadczyć o tym, że różnice w składzie dodatków odgrywają istotną rolę jedynie w warunkach dużych obciążeń. W trakcie procesu zacierania wzrastające ciśnienie w strefie tarcia powoduje, że na współpracujących powierzchniach nie ma już filmu smarnego. Działanie ochronne przed unieruchomieniem wężła tarcia są w stanie zapewnić substancje mogące wejść w reakcję z materiałem pary cieiernej. Efektem tego jest ograniczenie możliwości powstawania szczepów adhezyjnych.

Właściwości przeciwzużyciowe badanych smarów plastycznych zweryfikowano poprzez wyznaczenie granicznego obciążenia zużycia  $G_{oz/40}$  wężła tarcia smarowanego ocenianymi kompozycjami. Uzyskane wyniki przedstawia rysunek 5.

Badania właściwości smarnych wytworzonych smarów plastycznych wykazały, że zastosowane mieszaniny modyfikatorów zmieniły zdolność smarów do przeciwzużyciowej i przeciwzatrarcioviej ochrony wężła tarcia. Badane smary plastyczne w zależności od użytych dodatków charakteryzowały się różnymi wartościami wyznaczonych wskaźników. Każda z zastosowanych mieszanin modyfikatorów kompozycji smarowych miała korzystny wpływ na ich właściwości przeciwzużyciowe (rysunek 5). Po wykonaniu badań dla każde-

go z wytworzonych smarów plastycznych stwierdzono mniejsze zużycie wężła tarcia dla kompozycji, w których zastosowano mieszaniny modyfikatorów, w porównaniu z kompozycjami smarowymi zmodyfikowanymi pojedynczymi modyfikatorami, tj. hydrofilową krzemionką amorficzną, hydrofobową krzemionką amorficzną bądź montmorylonitem. O trwałości warstwy granicznej świadczy wartość granicznego obciążenia zużycia  $G_{oz/40}$ . Im wyższy wskaźnik, tym większa trwałość warstwy granicznej i zmniejszenie zużycia. Najkorzystniejszymi właściwościami przeciwzużyciowymi charakteryzują się kompozycje G i F, natomiast kompozycja E reprezentuje podobną wartość parametru  $G_{oz/40}$  jak kompozycje G i F. W omawianych kompozycjach zaobserwowano wzrost wartości parametru  $G_{oz/40}$  odpowiednio o 163% (kompozycja G), o 149% (kompozycja F) i o 142% (kompozycja E) w porównaniu do kompozycji podstawowej, która jest pozbawiona modyfikatorów właściwości smarnych. Dla smaru C odnotowano wzrost wartości parametru  $G_{oz/40}$  o 48% w stosunku do smaru A, który nie był poddany modyfikacji, natomiast dla smaru D wzrost wartości wyżej wymienionego parametru wyniósł 6% w stosunku do kompozycji podstawowej. Dla kompozycji B zaobserwowano wzrost wartości parametru  $G_{oz/40}$  o 30% w stosunku do kompozycji podstawowej (rysunek 5). W omawianych kompozycjach zawierających w swoim składzie mieszaniny hydrofobowej i hydrofilowej krzemionki amorficznej, hydrofilowej krzemionki amorficznej z montmorylonitem oraz hydrofobowej krzemionki amorficznej z montmorylonitem



Rys. 5. Graniczne obciążenie zużycia wężła tarcia smarowanego kompozycjami z różnymi dodatkami modyfikującymi

zaobserwowano ponad 2-krotny wzrost wartości granicznego obciążenia zużycia w porównaniu z kompozycją podstawową pozbawioną obecności modyfikatorów właściwości trybologicznych. W każdym przypadku zauważalne jest, że współdziałanie dwóch modyfikatorów jest dużo skuteczniejsze niż stosowanie ich pojedynczo.

Kryteria jakości środków smarowych, szczególnie dla

przemysłu spożywczego, są ustalane indywidualnie przez producentów maszyn. W wyniku przeprowadzonej analizy rynku można stwierdzić, że kompozycje smarowe, które posiadają  $G_{oz/40} > 600 \text{ N/mm}^2$ , mają bardzo dobre właściwości przeciwzużyciowe, natomiast te, których graniczne obciążenie zużycia mieści się w przedziale  $400\text{--}600 \text{ N/mm}^2$ , zapewniają skuteczną ochronę przeciwzużyciową, z kolei, jeśli  $G_{oz/40} < 400 \text{ N/mm}^2$ , mówimy o niedostatecznych właściwościach przeciwzużyciowych.

## Podsumowanie

Badania wykazały, że najbardziej perspektywnym kierunkiem poprawienia przeciwzużyciowych i przeciwzatarciowych właściwości smarów plastycznych jest zastosowanie zestawu dodatków, które na współpracujących powierzchniach zapewniają utworzenie warstewek skutecznie poprawiających właściwości trybologiczne omawianych kompozycji smarowych. Badania przeprowadzono na aparacie czterokulowym przy styku skoncentrowanym. Analizowano kompozycje zawierające 3% masy dodatków. Otrzymane wyniki jednoznacznie potwierdziły synergizm badanych pakietów dodatków modyfikujących w smarze plastycznym podczas tarcia stalowych skojarzeń (tablica 1).

Wyznaczone wartości obciążenia zespawania wykazały, że zastosowanie mieszaniny hydrofilowej krzemionki amorficznej z montmorylonitem, jako dodatków modyfikujących smary plastyczne, najskuteczniej poprawia właściwości przeciwzatarciowe przy skokowo narastającym obciążeniu węzła tarcia badanych kompozycji smarowych, w porównaniu z modyfikatorami stosowanymi pojedynczo.

Wyznaczone wartości granicznego nacisku zatarcia wykazały, że wykorzystanie mieszaniny hydrofobowej krzemionki amorficznej z hydrofilową krzemionką amorficzną bądź

Uzyskane wartości właściwości przeciwzużyciowych czynią badane kompozycje smarowe, które zmodyfikowano mieszaninami dodatków, skutecznymi produktami smarnymi w warunkach stałego obciążenia węzła tarcia.

W celu potwierdzenia otrzymanych wyników synergicznego oddziaływania hydrofobowej krzemionki amorficznej, hydrofilowej krzemionki amorficznej oraz krzemianu warstwowego należy wykonać analizę warstwy wierzchniej badanych smarów plastycznych (XPS, EDS, FTIR, IR).

montmorylonitem, jako dodatków modyfikujących właściwości trybologiczne smarów plastycznych, najkorzystniej wpływa na poprawę charakterystyk przeciwzatarciowych w warunkach zacierania dla badanych kompozycji smarowych.

Najwyższą trwałość filmu smarowego zapewnia zastosowanie jako dodatku modyfikującego właściwości trybologiczne smarów plastycznych mieszaniny hydrofilowej krzemionki amorficznej i montmorylonitu.

Najskuteczniejsze działanie środka smarowego po przetrwaniu filmu smarowego zapewnia użycie jako dodatków modyfikujących właściwości smarów plastycznych mieszanin hydrofobowej krzemionki amorficznej z hydrofilową krzemionką amorficzną oraz montmorylonitem.

Najkorzystniejszymi właściwościami przeciwzużyciowymi charakteryzują się smary, które zostały zmodyfikowane dodatkiem, w skład którego wchodziła hydrofilowa krzemionka amorficzna i montmorylonit.

Zastosowanie krzemionki amorficznej bądź montmorylonitu powoduje utworzenie na powierzchni stalowej niskotarciowej warstwy wierzchniej odpornej na wysokie obciążenia jednostkowe, co skutkuje zwiększeniem trwałości i sprawności wielu skojarzeń ślizgowych.

Tablica 1. Właściwości trybologiczne badanych kompozycji smarowych

Badany smar	Obciążenie zespawania $P_z$ [N]	Graniczne obciążenie zużycia $G_{oz/40}$ [ $\text{N/mm}^2$ ]	Obciążenie zacierające $P_t$ [N]	Graniczne obciążenie zatarcia $P_{oz}$ [N]	Graniczny nacisk zatarcia $p_{oz}$ [ $\text{N/mm}^2$ ]
A	1 236,0	335,88	1 100	3 250	288,42
B	1 962,0	438,55	1 650	7 000	490,23
C	1 569,6	498,16	1 200	3 500	332,38
D	1 569,6	355,96	1 800	3 400	317,28
E	3 924,0	813,58	3 300	7 200	851,94
F	3 924,0	835,88	3 700	7 200	878,63
G	4 905,0	884,50	3 500	7 000	720,71

## Wnioski

1. Kompozycja zmodyfikowana hydrofobową krzemionką amorficzną ma najkorzystniejsze właściwości trybologiczne, a kompozycja zmodyfikowana montmorylonitem charakteryzuje się najsłabszymi właściwościami smarnymi, w przypadku użycia dodatków jednoskładnikowych.
2. Zastosowanie jako dodatków modyfikujących mieszanin



dwuskładnikowych: hydrofobowa krzemionka amorficzna–hydrofilowa krzemionka amorficzna, hydrofobowa krzemionka amorficzna–montmorylonit oraz hydrofilowa krzemionka amorficzna–montmorylonit, powoduje poprawę właściwości trybologicznych badanych kompozycji w porównaniu z zastosowaniem dodatków jednoskładnikowych.

3. Zastosowanie jako dodatków modyfikujących właściwości trybologiczne smarów plastycznych substancji o właściwościach synergistycznych pozwala wytworzyć kompozycje smarowe o niezwykle korzystnych własnościach trybologicznych, skutecznie chroniące węzeł tarcia przed zatarciem i zużyciem.

Prosimy cytować jako: *Nafta-Gaz* 2015, nr 2, s. 110–118

Artykuł nadesłano do Redakcji 16.10.2014 r. Zatwierdzono do druku 12.12.2014 r.

## Literatura

- [1] *Aerosil R – Manufacture, properties and applications*. Technical Bulletin Pigments no. 11, Degussa-Huls AG, Germany.
- [2] Albertini B., Passerini N., Gonzalez-Rodriguez M. L., Perissutti B., Rodriguez L.: *Effect of Aerosil R on the properties of lipid controlled release microparticles*. *Journal of Controlled Release* 2004, vol. 100, pp. 233–246.
- [3] Brandner B. D., Hansson P. M., Swerin A., Claesson P. M., Wahlander M., Schoelkopf J., Gane P. A. C.: *Solvent segregation and capillary evaporation at a superhydrophobic surface investigated by confocal Raman microscopy and force measurements*. *Soft Matter* 2011, 7, pp. 1045–1052.
- [4] Cortes J., Jensen M., Araya P.: *The adsorption of methanol on hydrophilic, hydrophobic and mixed silicas*. *Journal Chemical Society, Faraday Transaction 1*, 1986, vol. 82, pp. 1351–1355.
- [5] Czarny R.: *Smary plastyczne*. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne. Warszawa 2004, s. 32–52.
- [6] Giannelis E. P., Krishnamoor R., Manias E.: *Polymer silica nanocomposites: model systems for confined polymers and polymers brushes*. *Advance Polymer Science* 1999, 118, pp. 108–122.
- [7] Gorska K.: *Wlasciwosci smarne i przeciuzyciowe. Czesc 3 – Maszyny do badania zjawisk w strefie tarcia*. Paliwa, Oleje i Smary w Eksploatacji 1996, 27, s. 22–26.
- [8] Gorska K.: *Wlasciwosci smarne. Czesc 2 – Maszyna czterokolowa*. Paliwa, Oleje i Smary w Eksploatacji 1995, 19, s. 19–24.
- [9] Janecki J., Drabik J., Pawelec E., Bajer J.: *Badanie wpływu nietoksycznych dodatków na charakterystyki trybologiczne smarow plastycznych*. *Problemy Eksploatacji* 1998, nr 4, s. 159–171.
- [10] Jonat S., Hasenzahl S., Drechsler M., Albers P., Wagner K. G., Schmidt P. C.: *Investigation of compacted hydrophilic and hydrophobic colloidal silicon dioxides as glidants for pharmaceutical excipients*. *Powder Technology* 2004, vol. 141, issue 1–2, pp. 31–43.
- [11] Kacperski M.: *Nanokompozyty polimerowe. Cz. II. Nanokompozyty na podstawie polimerow termoplastycznych i krzemianow warstwowych*. *Polimery* 2003, 2, s. 83–90.
- [12] *Karta charakterystyki oleju parafinowego FINAVESTAN A360B*. Materiały firmy Total, 1998. Korff J., Fessenbecker A.: *Additives for biodegradable lubricants*. NLGI Spokesman 1993, 7, pp. 19–24.
- [13] Krawiec S.: *Wpływ rodzaju napelnicza w smarze plastycznym na efektywnosc smarowania w stalowych skojarzeniach slizgowych*. *Tribologia* 2009, 2 (224), s. 53–61.
- [14] Krol M.: *Wlasciwosci trybologiczne modyfikowanego smaru litowego*. *Trybologia* 1989, 3, s. 15–19.
- [15] Maskaev A., Mankovskaya N., Lendel I., Fedorovskii T., Simurova E., Terenteva V.: *Preparation of 12-hydroxystearic acid, the raw material for plastic greases*. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils* 1971, New York: Springer.
- [16] Morefield E.: *Colloidal silicon dioxide*. *Handbook of Pharmaceutical Excipients 3<sup>rd</sup> edition*, Arthur H. Kibbe, Washington, USA, 2000, pp. 143–145.
- [17] Mucha J., Stankowski L.: *Smary plastyczne. Cz. 1. Paliwa, Oleje i Smary w Eksploatacji* 1993, 4, s. 25–26.
- [18] Mucha J., Stankowski L.: *Smary plastyczne. Cz. 2. Paliwa, Oleje i Smary w Eksploatacji* 1993, 5, s. 22–23.
- [19] Nora A., Szczepanek A., Koenen G.: *Metallic Soaps*. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* 2005, Wiley-VCH, Weinheim.
- [20] Pagacz J., Pielichowski K.: *Modyfikacja krzemianow warstwowych do zastosowan w nanotechnologii*. *Czasopismo Techniczne* 2007, 1, s. 133–147.
- [21] Sinha Ray S., Okamoto M.: *Polymer layered silicates a new view from preparation to processing*. *Progress Polymer Science* 2003, 28, pp. 1539–1549.
- [22] *Smary plastyczne: Wiadomosci ogolne (cz. I)*. Paliwa, Oleje i Smary w Eksploatacji 1996, 30, s. 10–14.
- [23] *Srodki smarowe dla przemyslu spozywczego*. Paliwa, Oleje i Smary w Eksploatacji 1997, 37, s. 10–12.
- [24] Szczerek M., Tuszyński W.: *Badania trybologiczne. Zacieranie*. *Problemy Eksploatacji, Wydawnictwo Instytutu Technologii Eksploatacji – PIB*. Radom 2000.
- [25] Torrance A. A., Morgan J. E., Wang T. Y.: *An additives influence on the pitting and wear of ball bearing steel*. *Wear* 1996, 192, pp. 117–123.
- [26] Valencia E., Maldonado A.: *Adsorption of isobutene on partially hydrophobized aerosil*. *Journal Chemical Society, Faraday Transaction* 1990, vol. 86, pp. 539–543.
- [27] Wietelmann U., Bauer R. J.: *Lithium and Lithium Compounds*. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* 2000, Wiley-VCH.

## Akty prawne i normatywne

- [28] Norma PN-76/C-04147 *Przetwory naftowe. Badanie wlasnosci smarnych olejow i smarow*.
- [29] Norma WTWT-94/MPS-025 *Wojskowe Tymczasowe Wymagania Techniczne. Badanie wlasnosci przeciuzyciowych materialow pednych i smarowych*.



Mgr inż. Rafał KOZDRACH  
 Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy  
 Instytut Badawczy  
 ul. Pułaskiego 6/10  
 26-600 Radom  
 E-mail: rafal.kozdrach@itee.radom.pl