

Rafał Kozdrach

Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy Instytut Badawczy

Zastosowanie montmorylonitu jako dodatku modyfikującego właściwości tribologiczne smaru plastycznego wytworzonego na bazie roślinnej

W publikacji przedstawiono wyniki badań wpływu różnej ilości dodatku modyfikującego na właściwości tribologiczne wybranych kompozycji smarowych. Do modyfikacji smaru plastycznego wytworzonego na bazie roślinnej i zagęszczonego 12-hydroksystearynianem litu zastosowano montmorylonit – jako przedstawiciel krzemianów warstwowych. Wykonano testy tribologiczne za pomocą aparatu czterokulowego dla smaru bazowego, tzn. niezawierającego dodatku modyfikującego, i porównano je z wynikami uzyskanymi dla smarów plastycznych zmodyfikowanych różną ilością krzemianu warstwowego. Do oceny właściwości tribologicznych wykorzystano wyniki badań granicznego obciążenia zużycia, obciążenia zespawania, obciążenia zacierającego, granicznego obciążenia zatarcia oraz granicznego nacisku zatarcia. Na podstawie wyników badań tribologicznych wybranych kompozycji smarowych stwierdzono, że dodatek 3% montmorylonitu spowodował znaczne podwyższenie, w porównaniu z kompozycją smarową niezawierającą dodatku modyfikującego, wartości poszczególnych parametrów określających poziom właściwości smarnych badanych kompozycji smarowych.

Słowa kluczowe: smar plastyczny, dodatek modyfikujący, montmorylonit, właściwości przeciwzużyciowe, właściwości przeciwwzatarciowe, aparat czterokulowy.

The application of montmorillonite as a modified additive of tribological properties of lubricating grease produced from vegetable base of oil

The paper presented the results of research of the influence of varying amounts of a modified additive on the tribological properties of selected lubricating compositions. For the study greases based on rapeseed oil were used. Lithium stearate was applied as a thickener of lubricating greases. The lubricating compositions produced in this way were modified by laminated silicates in the form of montmorillonite. To the structure of each grease this additive in the amounts of 1%, 3% and 5% m/m was introduced. Tribological tests were carried out using a four-ball of lubricating grease not containing the modified additive and then were compared with the results obtained for lubricating greases modified with a different amount of laminated silicates. The tribological properties of the tested compositions were determined by measuring the limiting load of wear ($G_{oz}/40$), welding load (P_z), scuffing load (P_t), limiting load of scuffing (P_{oz}) and the limiting pressure of seizure (p_{oz}). On the basis of the tribological research results of selected lubricating compositions it was affirmed, that the addition of 3% montmorillonite resulted in a significant increase in the values of individual parameters determining the level of tribological properties of researched lubricating compositions in comparison with lubricating composition not containing the modified additive.

Key words: lubricating grease, modified additive, montmorillonite, antiwear properties, antiscuffing properties, four-ball machine.

Wprowadzenie

Właściwości smarów plastycznych zależą od ich składowych oraz technologii wytwarzania i są kształtowane między innymi poprzez zastosowanie odpowiednio dobranych dodatków uszlachetniających [17]. Typowe pakiety dodatków

uszlachetniających smary plastyczne zawierają między innymi: antyutleniające (podwyższające odporność smaru na utlenianie), dodatki przeciwzużyciowe i przeciwzatarciowe (polepszające właściwości tribologiczne smaru), przeciwko-azyjne (zmniejszające agresywność smaru wobec metali), adhezyjne (polepszające przyczepność smaru do elementów konstrukcyjnych maszyn) oraz reologiczne (poprawiające właściwości reologiczne smaru). 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 [1, 8, 17, 24, 25, 27]. Do smarów plastycznych należy stosować odpowiednie, 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 zwiększają skuteczność działania środka smarnego dzięki odporności na czynniki chemiczne oraz lepszej odporności na działanie wysokiej temperatury. Najczęściej wśród tego typu dodatków stosuje się grafit, disiarczki molibdenu, politetrafluoroetylen, miedź oraz chloroparafiny [16, 24].

We współczesnej technice smarowniczej do poprawy właściwości tribologicznych kompozycji smarowych bardzo często używa się substancji krystalicznych o budowie warstwowej, które zapewniają 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 [11, 12].

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 [5]. Postanowiono zatem zastosować nietoksyczny dodatek w postaci krzemianu warstwowego, czyli montmorylonit, który ma za zadanie poprawić właściwości tribologiczne badanych smarów plastycznych.

Współczesna nauka swoją innowacyjność zawdzięcza nanotechnologii, w której stosuje się struktury mające przynajmniej jeden rozmiar poniżej 100 nm [18]. Wprowadzenie nanododatków do struktury smaru powoduje wyraźne poprawienie właściwości przeciwzatarciowych oraz przeciw-

zużyciowych, a także poprawę parametrów reologicznych, od których zależą właściwości użytkowe kompozycji smarowych. Te cechy tłumaczą wielkie zainteresowanie innowacyjnymi nanododatkami. Negatywne aspekty występowania nanododatków to ich wysoki koszt, ograniczona dostępność i trudności z osiągnięciem odpowiedniego stopnia dyspersji w strukturze smaru. Udział nanododatków wprowadzanych do kompozycji smarowych na poziomie 7÷10% wystarcza, aby osiągnąć określone wysokie wymagania stawiane smarom plastycznym [20].

Szczególnie dużą rolę odgrywają wielowarstwowe nanokrzemiany, z których najczęściej wykorzystywany jest montmorylonit o wzorze $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$ i rozmiarze cząstek 100÷150 nm. Jest on zbudowany z pakietów trójwarstwowych zawierających jedną warstwę oktaedryczną, umieszczoną pomiędzy dwiema warstwami tetraedrycznymi. Warstwa oktaedryczna jest zbudowana z tlenu glinu lub magnezu i połączona z dwiema zewnętrznymi krzemowymi warstwami (tetraedrycznymi) poprzez wspólne atomy tlenu. Zmodyfikowany montmorylonit za pomocą czwartorzędowych soli amoniowych staje się hydrofobowy i organofilowy, co umożliwia absorpcję takiej samej ilości cieczy organicznych, np. olejów. Wykazuje kompatybilność ze smarami plastycznymi i jest stosowany jako dodatek modyfikujący ich właściwości smarne i reologiczne. Do powierzchni montmorylonitu są chemicznie przyłączone organiczne środki hydrofobujące, co umożliwia trwałe związanie montmorylonitu ze smarami plastycznymi. Dodatkowo, w wyniku wymiany kationów, dochodzi do zwiększenia odległości między warstwami z około 1 nm dla naturalnego montmorylonitu do 2÷3 nm w przypadku montmorylonitu modyfikowanego związkami organicznymi [2, 6, 13, 15, 20–23]. Właściwości fizykochemiczne zastosowanego dodatku przedstawiono w tablicy 1.

Jako fazę dyspergującą zastosowano głęboko rafinowany olej rzepakowy wysokiej czystości. Olej ten nie zawiera wolnych kwasów i żadnych zawiesin organicznych, jest żółto-brązowej barwy, bez zapachu, jego lepkość w temp. 20°C wynosi 74 mm²/s, temperatura płynięcia –19°C, temperatura zapłonu 302°C, a gęstość w 15°C – 886 kg/m³. Olej ten jest stosowany jako surowiec do produkcji biopaliwa, komponent do wyrobu pasz dla zwierząt, przy wytwarzaniu środków czyszczących, w produkcji farb, lakierów, klejów oraz emulsji asfaltowych. Ma także zastosowanie w przemyśle spożywczym, kosmetycznym i farmaceutycznym, jako dodatek do wyrobu mas plastycznych oraz jako środek do produkcji wykładzin podłogowych, a także jako środek smarowy chroniący elementy maszyn spożywczych przed zużywaniem i zatarciem oraz jako baza olejowa smarów plastycznych [7].

Tablica 1. Właściwości fizykochemiczne dodatku modyfikującego

Właściwości fizykochemiczne zastosowanego dodatku – montmorylonitu (dane z karty charakterystyki)			
Gęstość	2,24 [g/cm ³]	zawartość wilgoci	5,5 [%]
Twardość Mohsa	1,36 [-]	temperatura topnienia	> 1300 [°C]
Połysk	matowy	wytrzymałość na ściskanie	7,5 [RcwN/cm ²]
Przejrzystość	przezroczysty	pH	9,1 [-]
Barwa	biały	temperatura samozapłonu	190 [°C]
Łupliwość	doskonała	zawartość substancji lotnych	0,06 [%]
Powierzchnia	nieregularna	temperatura zapłonu	185 [°C]
Współczynnik refrakcji	1,518 [-]	temperatura wrzenia	378 [°C]
Masa molowa	549,07 [g/mol]	zawartość pierwiastków:	
		O	64,11 [%]
		Na	0,84 [%]
		Ca	0,73 [%]
		Al	9,83 [%]
		Si	20,46 [%]
		H	4,04 [%]

Jako fazę zdyspergowaną badanych kompozycji smarowych zastosowano 12-hydroksystearynian litu, który jest białym ciałem stałym w postaci proszku. Ma wysoką temperaturę topnienia wynoszącą 200°C, dlatego może być stosowany jako faza zdyspergowana w smarach plastycznych. Dziś 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, utlenialność czy stabilność mechaniczną. Zagęszczacze mydlane w zależności od rodzaju kwasu tłuszczowego mają również dobre właściwości w wysokiej lub niskiej temperaturze. W celu otrzymania 12-hydroksystearynianu litu łączy się wodorotlenek litu i kwas tłuszczowy 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 [19]. Zawartość kwasu 12-hydroksystearynowego w powstałej soli wynosi 96÷98%. Zazwyczaj 12-hydroksystearynian litu jest stosowany w olejach syntetycznych, takich jak olej silikonowy czy estrowy, nie wyklucza to jednak jego wykorzystania w olejach mineralnych czy roślinnych. Oleje syntetyczne są bardziej korzystne ze względu na większą stabilność i zdolność do pracy w ekstremalnej temperaturze. Kwas 12-hydroksystearynowy otrzymuje się poprzez uwodornienie oleju rycynowego [14]. Po pierwotnej reakcji nasycania wiązań podwójnych, odwodnienie i redukcję grupy hydroksylowej prowadzi się z kwasem stearynowym.

Celem pracy było zbadanie wpływu różnej ilości montmorylonitu, czyli dodatku modyfikującego, na zmianę podstawowych parametrów tribologicznych dla 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 roślinnego. Jako fazę zdyspergowaną zastosowano 12-hydroksystearynian litu o zawartości kwasu wynoszącej 97%. Do modyfikacji smarów plastycznych zastosowano krzemian warstwowy w postaci montmorylonitu.

Wykorzystując wybrane składniki, wytworzono smary mieszczące się w drugiej i trzeciej klasie konsystencji i mające

zastosowanie w przemyśle spożywczym. Przyjęto następujące oznaczenia uzyskanych kompozycji: olej roślinny z zagęszczaczem litowym (smar A), olej roślinny z zagęszczaczem litowym zmodyfikowany 1% montmorylonitu (smar B), olej roślinny z zagęszczaczem litowym zmodyfikowany 3% montmorylonitu (smar C) oraz olej roślinny z zagęszczaczem litowym zmodyfikowany 5% montmorylonitu (smar D). We wczesnej fazie eksperymentu podjęto badania nad ilością

dotatku, jaką należy wprowadzić do kompozycji smarowej. Przeprowadzono testy z kompozycjami zawierającymi od 1 do 10% dodatku modyfikującego. Do struktury każde-

go smaru plastycznego wprowadzono dodatek modyfikujący w ilości 1,3 i 5% m/m. Tak wytworzone kompozycje smarowe oznaczono następnie symbolami A, B, C i D.

Badania właściwości tribologicznych

Aparatura

Do wyznaczenia właściwości tribologicznych badanych kompozycji smarowych wykorzystano aparat czterokulowy T-02 [3, 4, 26]. Do wyznaczenia wymiarów śladu zużycia powierzchni kulek testowych zastosowano mikroskop optyczny Nikon MM-40 [26]. Uzyskane wyniki posłużyły do określenia wartości $G_{oz/40}$ oraz p_{oz} , czyli oceny właściwości przeciwzużyciowych i przeciwzatarciowych smarów plastycznych poddanych badaniom tribologicznym [9, 10].

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 wykonane ze stali łożyskowej ŁH 15, o chropowatości powierzchni $Ra = 0,32 \mu\text{m}$ i twardości $60 \div 65 \text{ HRC}$. Pomiar granicznego obciążenia zużycia ($G_{oz/40}$) wykonano przy obciążeniu wężła 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 zgodnie z normą 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 Instytut Technologii Eksploatacji – PIB. Badanie wykonano przy liniowo wzrastającym obciążeniu od 0 do 7200 N w czasie 18 s, przy prędkości obrotowej wrzeciona 500 obr./min i prędkości narastania obciążenia 409 N/s. Gdy następuje nagły wzrost momentu tarcia, to poziom obciążenia wężła 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 przeciwzatarciowych środków smarowych w warunkach zacierania. Oznaczenie tego parametru polegało na wyliczeniu jego wartości zgodnie ze wzorem: $p_{oz} = 0,52 \times P_{oz}/d_{oz}^2$, gdzie P_{oz} – graniczne obciążenie zatarcia, a d_{oz} – średnica skazy powstałej na kulkach stalowych użytych do badania [3, 4, 9, 10, 26, 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 [9, 10].

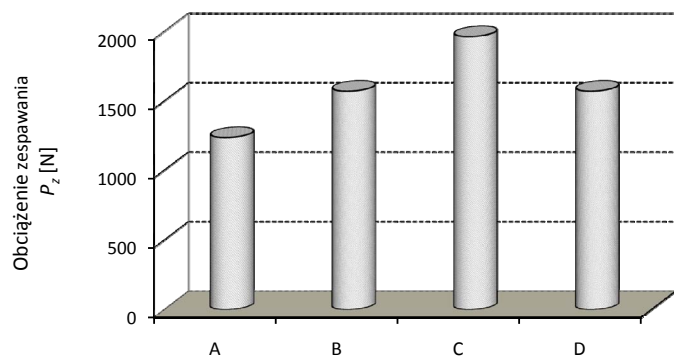
Omówienie wyników

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

Właściwości przeciwzatarciowe przy skokowo narastającym obciążeniu wężła tarcia dla smarów plastycznych poddanych badaniom zależą od ilości użytego dodatku modyfikującego, który wpływa w znaczący sposób na trwałość filmu smarowego (rysunek 1). Najkorzystniejszymi właściwościami przeciwzatarciowymi charakteryzuje się smar C. Do jego struktury wprowadzono 3% dodatku modyfikującego, którym był montmorylonit – przedstawiciel krzemionów warstwowych. Dla kompozycji B i D zaobserwowano

wzrost wartości parametru P_z o 27% w porównaniu z kompozycją podstawową, która nie została wzbogacona dodatkiem modyfikującym. Natomiast dla kompozycji smarowej wytworzonej na bazie oleju roślinnego i zmodyfikowanej 3% montmorylonitu (smar C) zaobserwowano wzrost wartości parametru P_z o 58,7% w porównaniu z kompozycją, która nie została zmodyfikowana montmorylonitem.

Kompozycje smarowe powstałe na bazie oleju roślinnego i zmodyfikowane wyżej wymienionym dodatkiem w ilości 1% (smar B) i 5% (smar D) nie wykazywały tak korzystnych zmian właściwości przeciwzatarciowych jak kompozycja zmodyfikowana 3% montmorylonitu, choć zauważalna

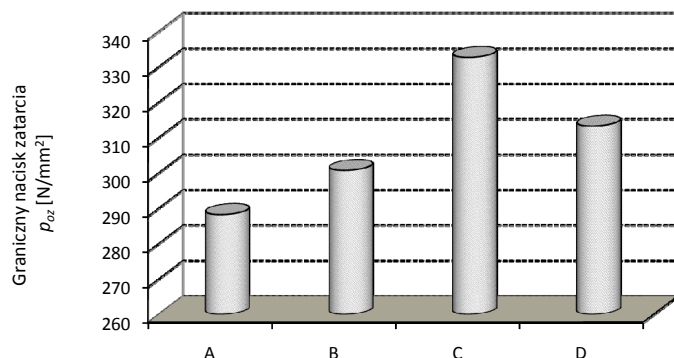


Rys. 1. Obciążenie zespawania węzła tarcia smarowanego kompozycjami wytworzonymi na bazie oleju roślinnego i wzbogaconymi różną ilością dodatku modyfikującego

jest poprawa właściwości w stosunku do kompozycji podstawowej pozbawionej dodatku modyfikacyjnego.

Montmorylonit jako przedstawiciel krzemianów warstwowych jest skutecznym modyfikatorem właściwości przeciwzatarciowych badanych kompozycji smarowych. Zastosowany dodatek modyfikujący poprawia właściwości przeciwzatarciowe kompozycji smarowych w stosunku do kompozycji podstawowej, a najskuteczniejsze działanie przeciwzatarciowe zapewnia wprowadzenie 3% montmorylonitu do struktury smaru plastycznego.

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



Rys. 2. Graniczny nacisk zatarcia węzła tarcia smarowanego kompozycjami wytworzonymi na bazie oleju roślinnego i zmodyfikowanymi różną ilością dodatku modyfikującego

Właściwości przeciwzatarciowe badanych kompozycji smarowych w warunkach zacierania zależą od ilości dodatku modyfikującego, który znacząco wpływa na charakterystykę smarną wytworzonych kompozycji. Zastosowanie dodatku modyfikującego może znacząco lub też nieznacznie poprawić/pogorszyć właściwości otrzymanego smaru plastycznego. Zachowanie dodatku modyfikującego jest uwarunkowane wieloma względami, np.: sposobem wbudowywania go w strukturę smaru plastycznego, poziomem jego zawartości

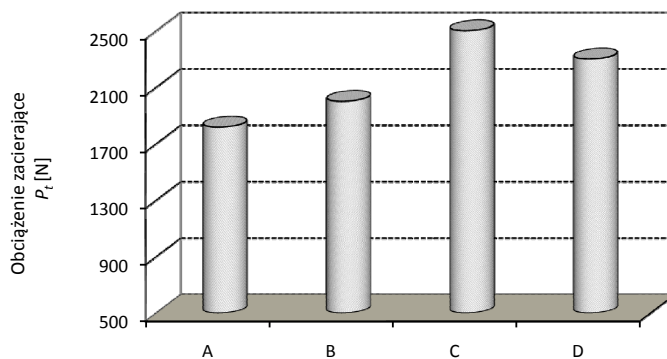
w stosunku do całkowitej masy wytworzonej kompozycji, rodzajem oleju bazowego czy też zagęszczacza, który zastosowano do wytworzenia kompozycji smarowej.

Najkorzystniejszymi właściwościami przeciwzatarciowymi w warunkach zacierania charakteryzuje się smar, który został zmodyfikowany 3% montmorylonitu (kompozycja C). Zaobserwowano wzrost wartości parametru p_{oz} o 15,4% w porównaniu z kompozycją podstawową, która nie została wzbogacona dodatkiem modyfikującym. Dla smarów B i D zaobserwowano wzrost wartości parametru p_{oz} , odpowiednio o 4% i 8,7%, w porównaniu z kompozycją podstawową.

Kompozycje smarowe wytworzone na bazie oleju roślinnego i zmodyfikowane 1% (smar B) oraz 5% (smar D) montmorylonitu nie wykazywały tak korzystnych zmian właściwości przeciwzatarciowych jak kompozycja zmodyfikowana 3% montmorylonitu (rysunek 2), choć zauważalna jest poprawa właściwości tribologicznych w stosunku do kompozycji podstawowej pozbawionej dodatku modyfikacyjnego.

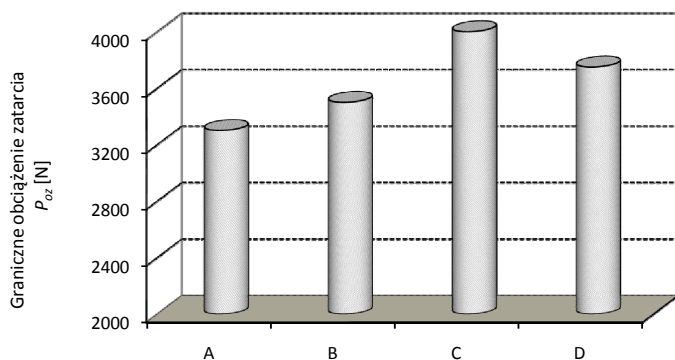
Wyznaczone wartości granicznego nacisku zatarcia wykazały, że użycie krzemianów warstwowych w postaci montmorylonitu wpływa korzystnie na poprawę właściwości przeciwzatarciowych kompozycji smarowych zastosowanych w eksperymencie. Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że wykorzystanie montmorylonitu jako dodatku modyfikującego badane kompozycje smarowe przyczynia się do tworzenia wysoko odpornych na zacieranie warstw wierzchnich. Wyższy parametr p_{oz} w przypadku smarów plastycznych na bazie oleju roślinnego, zagęszczonych stearynianem litu i zmodyfikowanych montmorylonitem, wskazuje, że charakter tworzonego filmu sprzyja znacznej redukcji 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.



Rys. 3. Obciążenie zacierające węzeł tarcia smarowany kompozycjami wytworzonymi na bazie oleju roślinnego i wzbogaconymi różną ilością dodatku modyfikującego

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. W zależności od ilości zastosowanego dodatku modyfikującego wprowadzonego do struktury kompozycji smarowej wartość obciążenia zacierającego ulegała zmianom. Najkorzystniejszymi właściwościami przeciwzatarciowymi w warunkach liniowo wzrastającego obciążenia charakteryzuje się smar wytworzony na bazie roślinnej i zmodyfikowany 3% montmorylonitu (kompozycja C). Wartość P_t wzrasta o 37,6% w porównaniu z kompozycją podstawową, która nie została wzbogacona dodatkiem modyfikującym. Słabszymi właściwościami charakteryzują się smary, które zostały zmodyfikowane 1% (kompozycja B) oraz 5% montmorylonitu (kompozycja D). Wartość P_t wzrasta odpowiednio o 10 i 26,6% w porównaniu z kompozycją podstawową, która nie została zmodyfikowana (rysunek 3). Kompozycje smarowe wytworzone na bazie oleju roślinnego i zmodyfikowane 1% (smar B) oraz 5% (smar D) montmorylonitu nie wykazywały tak korzystnych zmian właściwości przeciwzatarciowych jak kompozycja zmodyfikowana 3% montmorylonitu, choć zauważalna jest poprawa właściwości tribologicznych w stosunku do kompozycji podstawowej pozbawionej dodatku modyfikacyjnego. Najwyższą trwałość filmu smarowego zapewnia zastosowanie 3% krzemianu warstwowego, który umożliwia uzyskanie smaru o największej wartości P_t . Można zatem założyć, że skuteczność przeciwdziałania zacieraniu będzie zależeć od struktury warstwy granicznej tworzonej przez zastosowany dodatek modyfikujący. Poszczególne cząsteczki użytego dodatku modyfikującego w filmie smarowym są ściślej upakowane, co wpływa na zwiększenie ich wzajemnych oddziaływań, a więc wzrasta odporność filmu smarowego do przenoszenia większych obciążeń.



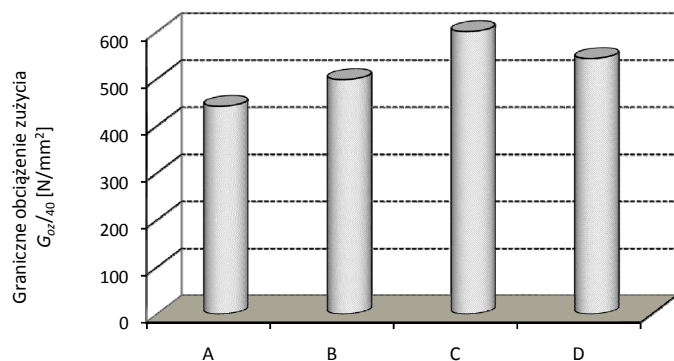
Rys. 4. Graniczne obciążenie zatarcia węzła tarcia smarowanego kompozycjami wytworzonymi na bazie oleju roślinnego i wzbogaconymi różną ilością dodatku modyfikującego

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

Graniczne obciążenie zatarcia pozwala określić poziom właściwości przeciwzatarciowych badanych smarów plastycznych. Ilość użytego dodatku modyfikującego wprowadzonego do struktury badanych kompozycji smarowych ma wpływ na zmianę tych właściwości. Najkorzystniejszymi właściwościami przeciwzatarciowymi charakteryzuje się smar wytworzony na bazie roślinnej i zmodyfikowany 3% montmorylonitu (kompozycja C). Wartość P_{oz} wzrasta o 21,2% w porównaniu z kompozycją podstawową, która nie została wzbogacona dodatkiem modyfikującym. Dla smarów B i D zaobserwowano wzrost wartości parametru P_{oz} , odpowiednio o 6 i 13,6%, w porównaniu z kompozycją podstawową. Kompozycje smarowe wytworzone na bazie oleju roślinnego i zmodyfikowane 1% (smar B) oraz 5% (smar D) montmorylonitu nie wykazywały tak korzystnych zmian właściwości przeciwzatarciowych jak kompozycja zmodyfikowana 3% montmorylonitu (rysunek 4), choć zauważalna jest poprawa właściwości tribologicznych w stosunku do kompozycji podstawowej pozbawionej dodatku modyfikacyjnego. W omawianych kompozycjach zawierających w swoim składzie montmorylonit nie zaobserwowano wyraźnego wzrostu wartości P_{oz} , natomiast zauważono wzrost wartości granicznego obciążenia zatarcia o 6÷21% w porównaniu z kompozycją podstawową, która nie została wzbogacona dodatkiem modyfikującym. Najskuteczniejsze działanie środka smarowego po przerwaniu filmu smarowego zapewnia zastosowanie smaru plastycznego zmodyfikowanego 3% montmorylonitu, który umożliwia uzyskanie smaru o największej wartości P_{oz} . Wartości granicznego obciążenia zatarcia dla badanych kompozycji, które zmodyfikowano różną ilością montmorylonitu, mieszczą się w granicach 3300÷4000 N, co może świadczyć o tym, że różnice w składzie kompozycji smarowych odgrywają istotną rolę jedynie w warunkach umiarkowanych obciążeń. W trakcie procesu zacierania wzrastające ciśnienie w strefie tarcia powoduje, że na współpracujących powierzchniach nie ma już filmu smarnego. Działania ochronne przed unieruchomieniem węzła tarcia są w stanie zapewnić substancje mogące wejść w reakcję z materiałem pary ciernej. Efektem tego jest ograniczenie możliwości powstawania szczepów adhezyjnych.

Właściwości przeciwzużyciowe badanych smarów plastycznych zweryfikowano poprzez wyznaczenie granicznego obciążenia zużycia $G_{oz/40}$ węzła tarcia smarowanego ocenianymi kompozycjami. Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunku 5.

Badania właściwości smarnych wytworzonych smarów plastycznych wykazały, że zastosowanie różnej ilości dodatku modyfikującego zmieniło zdolność smarów do przeciw-



Rys. 5. Graniczne obciążenie zużycia węzła tarcia smarowanego kompozycjami wytworzonymi na bazie oleju roślinnego i wzbogaconymi różną ilością dodatku modyfikującego

zużyciowej ochrony węzła tarcia. Badane kompozycje smarowe, w zależności od ilości montmorylonitu wprowadzonego do ich struktury, charakteryzowały się różnymi wartościami wyznaczonego granicznego obciążenia zużycia ($G_{oz/40}$).

Najkorzystniejszymi właściwościami przeciwzużyciowymi odznacza się smar wytworzony na bazie roślinnej, który został zmodyfikowany 3% montmorylonitu (kompozycja C). Wartość $G_{oz/40}$ wzrasta o 37,4% w porównaniu z kompozycją podstawową, która nie została wzbogacona dodatkiem modyfikującym. Dla smarów B i D zaobserwowano wzrost wartości parametru $G_{oz/40}$, odpowiednio o 13 i 23%, w porównaniu z kompozycją podstawową. Kompozycje smarowe wytworzone na bazie oleju roślinnego i zmodyfikowane 1% (smar B) oraz 5% (smar D) montmorylonitu nie wykazywały tak korzystnych zmian właściwości przeciwzużycio-

wych jak kompozycja zmodyfikowana 3% montmorylonitu (rysunek 5), choć zauważalna jest poprawa właściwości tribologicznych w stosunku do kompozycji podstawowej pozabawionej dodatku modyfikacyjnego.

Po zbadaniu każdego ze zmodyfikowanych montmorylonitem smarów plastycznych stwierdzono mniejsze zużycie węzła tarcia w porównaniu z kompozycją podstawową, która nie została wzbogacona dodatkiem modyfikującym. O trwałości warstwy granicznej świadczy wartość granicznego obciążenia zużycia $G_{oz/40}$. Im wyższy wskaźnik, tym większa trwałość warstwy granicznej i zmniejszenie zużycia.

Kryteria jakości środków smarowych szczególnie dla przemysłu spożywczego są ustalane indywidualnie przez producentów maszyn. W wyniku przeprowadzonej analizy rynku można stwierdzić, że kompozycje smarowe, których $G_{oz/40} > 600$ N/mm², mają bardzo dobre właściwości przeciwzużyciowe. Z kolei te, których graniczne obciążenie zużycia mieści się w przedziale 400÷600 N/mm², zapewniają skuteczną ochronę przeciwzużyciową. W przypadku, gdy $G_{oz/40} < 400$ N/mm², mówimy o niedostatecznych właściwościach przeciwzużyciowych.

Uzyskany poziom właściwości przeciwzużyciowych czyli kompozycje smarowe, które zostały zmodyfikowane montmorylonitem, skutecznymi produktami smarnymi w warunkach stałego obciążenia węzła tarcia.

W celu potwierdzenia otrzymanych wyników, tj. udowodnienia skutecznego działania montmorylonitu, należy wykonać analizę warstwy wierzchniej badanych smarów plastycznych (XPS, EDS, FTIR, IR).

Podsumowanie

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań stwierdzono, że właściwości smarne badanych kompozycji smarowych ulegają istotnej zmianie w zależności od ilości zastosowanego dodatku modyfikującego.

Badania przeprowadzono na aparacie czterokulowym przy styku skoncentrowanym. Analizowano kompozycje zawierające 1÷5% wagowych dodatku modyfikującego. Otrzymane wyniki jednoznacznie potwierdziły pozytywny wpływ zastosowanego dodatku w smarze plastycznym podczas tarcia stalowych skojarzeń (tablica 2).

Wyznaczone wartości obciążenia zespawania charakteryzującego właściwości przeciwzatarciowe przy skokowo narastającym obciążeniu węzła tarcia, a także granicznego nacisku zatarcia określającego właściwości przeciwzatarciowe w warunkach zacierania wykazały, że zastosowanie 3% montmorylonitu – jako dodatku modyfikującego badane kompozycje smarowe – najskuteczniej wpływa na zmianę właściwości przeciwzatarciowych użytych w eksperymencie smarów plastycznych.

Zastosowanie optymalnej ilości dodatku modyfikującego powoduje utworzenie na powierzchni stalowej niskotarciowej warstwy wierzchniej, odpornej na wysokie obciążenia jednostkowe, co skutkuje zwiększeniem trwałości i sprawności wielu skojarzeń ślizgowych.

Modyfikowanie smarów plastycznych montmorylonitem przyczynia się do poprawy ich właściwości smarnych. Zastosowany w eksperymencie olej bazowy oddziałuje synergicznie z montmorylonitem, powodując wzrost wskaźników opisujących właściwości tribologiczne badanych kompozycji smarowych. Wprowadzenie do struktury smaru plastycznego krzemianu warstwowego jako dodatku modyfikującego przyczynia się do utworzenia ochronnego filmu na powierzchni, który wpływa na wzrost odporności węzła na zacieranie. W wyniku poprawy własności warstwy granicznej rozpoczęcie zacierania następuje przy większym obciążeniu węzła tarcia.

Pod wpływem zastosowanego modyfikatora następuje wzrost parametru G_{oz} , co świadczy o dużej odporności na

przerywanie warstwy granicznej. Wskazuje to na pozytywny wpływ użytego dodatku na poprawę charakterystyk tribologicznych badanych smarów plastycznych.

Zalecane jest zatem prowadzenie badań nad wyjaśnieniem mechanizmu tak skutecznego działania montmorylonitu w litowych smarach plastycznych.

Tablica 2. Właściwości tribologiczne badanych kompozycji smarowych

Badany smar	Obciążenie zespawania P_z [N]	Graniczne obciążenie zużycia $G_{oz/40}$ [N/mm ²]	Obciążenie zacierające P_t [N]	Graniczne obciążenie zatarcia P_{oz} [N]	Graniczny nacisk zatarcia p_{oz} [N/mm ²]
A	1236,0	441,28	1817	3300	288,23
B	1569,6	498,16	2000	3500	300,71
C	1962,0	606,26	2500	4000	332,68
D	1569,6	542,88	2300	3750	313,23

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2015, nr 12, s. 1029–1036, DOI: 10.18668/NG2015.12.12

Artykuł nadesłano do Redakcji 11.08.2015 r. Zatwierdzono do druku 23.10.2015 r.

Literatura

[1] Czarny R.: *Smary plastyczne*. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne. Warszawa 2004, s. 32–52.

[2] Giannelis E. P., Krishnamoor R., Manias E.: *Polymer silica nanocomposites: model systems for confined polymers and polymers brushes*. Advance Polymer Science 1999, vol. 118, s. 108–122.

[3] Gorska K.: *Właściwości smarne i przeciwzuzyciowe. Część 3 – Maszyny do badania zjawisk w strefie tarcia*. Paliwa, Oleje i Smary w Eksploatacji 1996, nr 27, s. 22–26.

[4] Gorska K.: *Właściwości smarne. Część 2 – Maszyna czterokulowa*. Paliwa, Oleje i Smary w Eksploatacji 1995, nr 19, s. 19–24.

[5] Janecki J., Drabik J., Pawelec E., Bajer J.: *Badanie wpływu nietoksycznych dodatków na charakterystyki tribologiczne smarów plastycznych*. Problemy Eksploatacji 1998, nr 4, s. 159–171.

[6] Kacperski M.: *Nanokompozyty polimerowe. Cz. II. Nanokompozyty na podstawie polimerów termoplastycznych i krzemianów warstwowych*. Polimery 2003, nr 2, s. 83–90.

[7] Kobylarz J.: *Oleje smarowe i hydrauliczne uzyskane na bazie oleju rzepakowego*. Przegląd Techniki Rolniczej i Leśnej 1997, nr 3, s. 10–16.

[8] Korff J., Fessenbecker A.: *Additives for biodegradable lubricants*. NLGI Spokesman 1993, 7, s. 19–24.

[9] Kozdrach R.: *Wpływ synergizmu dodatków zawierających krzem na zmiany charakterystyk tribologicznych smaru plastycznego*. Nafta-Gaz 2015, nr 2, s. 110–118.

[10] Kozdrach R.: *Wpływ wymuszeń mechanicznych na zmianę właściwości smarnych biodegradowalnego smaru plastycznego wytworzonego na bazie roślinnej*. Nafta-Gaz 2012, nr 11, s. 868–876.

[11] Krawiec S.: *Wpływ rodzaju napelniacza w smarze plastycznym na efektywność smarowania w stalowych skojarzeniach ślizgowych*. Tribologia 2009, vol. 224, nr 2, s. 53–61.

[12] Krol M.: *Właściwości trybologiczne modyfikowanego smaru litowego*. Trybologia 1989, nr 3, s. 15–19.

[13] Krolkowski W., Roslaniec Z.: *Nanokompozyty polimerowe*. Kompozyty 2004, nr 4, s. 3–16.

[14] Maskavev 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.

[15] Mencil K., Kelar K., Jurkowski B.: *Technologia otrzymywania nanokompozytów poliamidowo-montmorilonitowych*. Czasopismo Techniczne 2009, nr 3, s. 229–235.

[16] Mucha J., Stankowski L.: *Smary plastyczne. Cz. 1*. Paliwa, Oleje i Smary w Eksploatacji 1993, nr 4, s. 25–26.

[17] Mucha J., Stankowski L.: *Smary plastyczne. Cz. 2*. Paliwa, Oleje i Smary w Eksploatacji 1993, nr 5, s. 22–23.

[18] *Nanonauka i nanotechnologia. Narodowa strategia dla Polski*. Raport Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego. Warszawa 2006.

[19] Nora A., Szczepanek A., Koenen G.: *Metallic Soaps*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 2005, Wiley-VCH, Weinheim.

[20] Olejnik M.: *Nanokompozyty polimerowe – rola nanododatków*. Techniczne Wyroby Włókiennicze 2008, nr 5, s. 25–31.

[21] Pagacz J., Pielichowski K.: *Modyfikacja krzemianów warstwowych do zastosowań w nanotechnologii*. Czasopismo Techniczne 2007, nr 1, s. 133–147.

[22] Pieczyk L.: *Nanokompozyty termoplastyczne*. Tworzywa Sztuczne i Chemia 2006, nr 2, s. 20–25.

[23] Sinha Ray S., Okamoto M.: *Polymer layered silicates as nanocomposites are view from preparation to processing*. Progress Polymer Science 2003, vol. 28, s. 1539–1549.

[24] *Smary plastyczne: Wiadomości ogólne (cz. I)*. Paliwa, Oleje i Smary w Eksploatacji 1996, nr 30, s. 10–14.

[25] *Srodki smarowe dla przemysłu spożywczego*. Paliwa, Oleje i Smary w Eksploatacji 1997, nr 37, s. 10–12.

[26] Szczerek M., Tuszyński W.: *Badania tribologiczne. Zacieranie*. Wydawnictwo Instytutu Technologii Eksploatacji, Radom 2000.

[27] Torrance A. A., Morgan J. E., Wang T. Y.: *An additives influence on the pitting and wear of ball bearing steel*. Wear 1996, vol. 192, s. 117–123.

[28] Wietelmann U., Bauer R. J.: *Lithium and Lithium Compounds*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 2000, Wiley-VCH.

Akty prawne i normatywne

[29] Norma PN-76/C-04147 *Przetwory naftowe. Badanie własności smarnych olejów i smarów*.

[30] Norma WTWT-94/MPS-025 *Wojskowe Tymczasowe Wymagania Techniczne. Badanie właściwości przeciwzuzyciowych materiałów pędnych 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