

Agnieszka Skibińska, Magdalena Żóty, Wojciech Krasodomski, Kornel Dybich

*Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy*

## Badanie stabilności termooksydacyjnej smarów plastycznych. Część 4: Smary bentonitowe

W artykule przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych odporności na utlenianie smarów bentonitowych, które zostały wytworzone na olejach bazowych zaklasyfikowanych do trzech różnych grup według API (tj. I, IV oraz V), z zastosowaniem dodatków przeciwutleniających o różnej strukturze chemicznej (dwa dodatki o charakterze fenolowym i po jednym aminowym, fenolowo-aminowym, ditiofosforan cynku oraz karbaminian). Badanie odporności na utlenianie prowadzono według dwóch metod: klasycznej PN-C-04143, przeznaczonej do smarów plastycznych, oraz zmodyfikowanej metody PN-EN 16091 (tzw. metoda Petrooxy). W pierwszym etapie badań zestawiono próbki bazowych smarów plastycznych na bazie parafinowej, naftenowej i polialfaolefinowej. Próbki te przebadano pod kątem wyjściowej odporności na utlenianie obiema metodami. W przypadku oznaczenia prowadzonego metodą klasyczną najmniejszy spadek ciśnienia, a więc największą stabilność termooksydacyjną, wykazał smar bentonitowy na bazie parafinowej. Najmniej stabilny okazał się smar na bazie polialfaolefinowej. W przypadku oznaczenia prowadzonego zgodnie ze zmodyfikowaną metodą PN-EN 16091 stabilność smarów bentonitowych na bazie parafinowej i naftenowej była porównywalna, znacznie lepsza niż dla smaru na bazie polialfaolefinowej. W drugim etapie do bazowych smarów bentonitowych wprowadzono po 0,5% (*m/m*) wytypowanych inhibitorów utleniania. Również na tych próbkach smarów przeprowadzono ocenę stabilności termooksydacyjnej. Wyniki badań otrzymane z obu metod badawczych wskazują na to, że wprowadzenie dodatku do bazowego smaru plastycznego spowodowało poprawę stabilności – w największym stopniu smarów bentonitowych na bazie polialfaolefinowej, dla których to smarów najefektywniejszym dodatkiem był inhibitor aminowy. Najbardziej efektywnym dodatkiem przeciwutleniającym do smarów bentonitowych na bazie parafinowej, zarówno w przypadku oznaczenia stabilności metodą PN-C-04143, jak i zmodyfikowanej metody PN-EN 16091, okazał się ditiofosforan cynku, a najgorszym – karbaminian. Z kolei w przypadku smarów na bazie naftenowej wyniki uzyskane obiema metodami badawczymi są rozbieżne. Stabilność oksydacyjna oznaczona metodą PN-C-04143 była najlepsza dla smarów uszlachetnionych dodatkami fenolowymi, natomiast najgorsza – karbaminianem. W badaniu zmodyfikowaną metodą PN-EN 16091 najefektywniejszy był dodatek fenolowy (1) i aminowy, a najgorszy – karbaminian, dla którego oznaczono wartość stabilności oksydacyjnej na poziomie o połowę mniejszym niż w przypadku smaru bazowego. Dla ostatniej grupy smarów bentonitowych na bazie polialfaolefinowej oznaczono najmniejszy spadek ciśnienia w metodzie PN-C-04143 (a więc najlepsza odporność na utlenianie) dla smarów uszlachetnionych dodatkiem aminowym i ZnDTP. Stosując metodę Petrooxy, największą wartość odporności na utlenianie oznaczono dla smaru, który został uszlachetniony dodatkiem aminowym.

Słowa kluczowe: smary, inhibitory utleniania, odporność na utlenianie.

### Determination of thermal-oxidation stability of lubricating greases. Part 4: Bentonite greases

The article presents the results of laboratory tests of the oxidation stability of bentonite greases, manufactured on base oils belonging to three different groups according to API classification (i.e. I, IV and V) with the use of antioxidant additives characterized by a different chemical structure (two phenolic additives and one amino, phenol-amino, zinc dithiophosphate and carbamate). The oxidation stability was carried out in accordance with two methods: classic PN-C-04143, dedicated to lubricating greases, and the modified PN-EN 16091 method (so-called Petrooxy method). In the first stage of the research, samples of base lubricating greases obtained from paraffinic, naphthenic and poly-alpha-olefinic base oils were manufactured. These samples were tested for initial oxidation stability by both methods. In the case of the classical method, the lowest pressure drop, and thus the greatest thermooxidative stability, showed the paraffin oil based bentonite grease. The least stable was the polyalphaolefin based grease. In the case of the determination carried out in accordance with the modified method PN-EN 16091, the stability of bentonite-based lubricants based on paraffinic and naphthenic oils was comparable and much better than for the polyolefin-based lubricant. In the second stage, 0.5% (*m/m*) of selected oxidation inhibitors were introduced into the base bentonite lubricants. The thermooxidation stability assessment was also carried out for these greases samples.

Test results obtained from both research methods indicate that the introduction of the additive to the base grease of the lubricant resulted in improved stability, most of all bentonite greases based on polyalphaolefin oil, for which the most effective additive was an amine inhibitor. Among the bentonitic greases based on paraffin oil, the most effective antioxidant additive, in the case of both oxidation stability determination PN-C-04143 and the modified PN-EN 16091 method, was zinc dithiophosphate, and the worst – carbamate. In the case of naphthenic based greases, the results obtained with both test methods are divergent. Oxidation stability determined by the PN-C-04143 method was the best for lubricants refined with phenolic additives, while the worst - carbamate. For the modified PN-EN 16091 method, the most effective was the phenolic (1) and amine additives, and the worst - carbamate, for which the oxidation stability value was determined at half the level of the base grease. For the last group of bentonite based greases based on polyalphaolefin, the smallest pressure drop in the PN-C-04143 method (thus the best resistance to oxidation) was determined for greases with amine and ZnDTP additives. For the Petrooxy method the highest value of oxidation stability was determined for a grease with an amine additive.

Key words: greases, antioxidants, oxidation stability, additives.

## Wstęp

W czasie eksploatacji na smar działa szereg czynników, które przyczyniają się do jego degradacji, takich jak naprężenie ścinające, podwyższone ciśnienie, wysokie obciążenia, zmienne warunki pracy oraz duże gradienty temperatury. Procesy degradacji smaru można podzielić na:

- degradację fizyczną, która obejmuje wszystkie fizyczne zmiany smaru podczas użytkowania. Jest procesem nieodwracalnym związanym z trwałymi zmianami jego struktury. Degradacja fizyczna jest bardziej wrażliwa na działanie sił (naprężenie ścinające) i prędkości (szybkość ścinania). Zaliczyć do niej można procesy mechaniczne powodujące łamanie struktury zagęszczacza, zwiększenie separacji oleju bazowego, odparowywanie oleju bazowego, a także zanieczyszczenie smaru. Degradacja fizyczna jest najbardziej dominującym procesem towarzyszącym niskim i średnim temperaturom roboczym (tj. pomiędzy 40°C a 70°C);
- degradację chemiczną, która obejmuje wszystkie reakcje chemiczne zachodzące w strukturze smaru. Zaliczyć do nich można utlenianie oleju bazowego, utlenianie zagęszczacza oraz wyczerpywanie dodatków. Degradacja chemiczna jest bardziej wrażliwa na temperaturę roboczą [8].

Proces utleniania jest dominującym procesem starzenia, który bezpośrednio wpływa na czas eksploatacji smaru. W uproszczony sposób można go przedstawić za pomocą schematu reakcji rodnikowo-łańcuchowych, na który składają się etapy inicjacji, propagacji i terminacji. Mechanizm ten zwany jest procesem samoutleniania, gdyż główne przemiany struktur związków olejowych są wynikiem przebiegających reakcji, które katalizowane są produktami kolejnych przemian.

Istnieje szereg czynników, które przyspieszają procesy utleniania. Należą do nich woda, metale (takie jak żelazo i miedź), substancje zanieczyszczające i zwiększona aeracja. Prawdopodobnie najbardziej krytycznym czynnikiem jest jednak temperatura. Jak w wielu reakcjach chemicznych, tak również w przypadku utleniania jego szybkość wzrasta wraz ze wzrostem temperatury. Zgodnie z regułą van 't Hoffa wzrost

temperatury o 10 K powoduje 2-krotny do 4-krotnego wzrost szybkości reakcji. Reguła ta jest spełniona dla reakcji homogenicznych w temperaturze do 500°C [3]. Zbyt mała stabilność termooksydacyjna olejów bazowych wymaga wprowadzenia dodatków hamujących procesy utleniania. Efektywność działania inhibitorów utleniania zależy zarówno od chemicznego charakteru oleju i warunków jego eksploatacji, jak i od rodzaju inhibitorów i mechanizmów ich działania. Antyutleniacze to rozpuszczalne w oleju organiczne i metaloorganiczne związki różnych typów [1, 9]:

- związki siarkowe,
- związki siarki i azotu,
- związki fosforowe,
- związki siarki i fosforu,
- związki amin aromatycznych,
- związki fenolowe z zawadą przestrzenną,
- organiczne związki miedzi,
- związki boru,
- inne związki metaloorganiczne.

Zadaniem inhibitorów utleniania (antyutleniaczy, przeciwutleniaczy) jest spowolnienie procesu utleniania oleju bazowego poprzez rozkład wodoronadtlenków, utworzonych w reakcji tlenu z węglowodorami, albo wolnych rodników nadtlenkowych. Smar plastyczny w czasie eksploatacji jest narażony na kontakt z tlenem z powietrza, a wysoka temperatura i katalityczne właściwości metalu powierzchni tarcia stwarzają bardzo dobre warunki do utleniania oleju bazowego. Zachodzą w nim złożone reakcje autokatalitycznego utleniania, w wyniku których powstają nowe substancje, takie jak: nadtlenki, alkohole, aldehydy, ketony, woda oraz kwasy. Produkty utleniania zwiększają lepkość oleju, powstają kwaśne zanieczyszczenia o właściwościach korozyjnych oraz osady typu: żywice, laki i polimery [4].

Inhibitory utleniania ze względu na mechanizm ich działania można podzielić na dwa typy:

- antyutleniacze pierwszorzędowe, do których należą związki

fenolowe i aminowe; blokują one reakcję łańcuchową poprzez dostarczenie atomu wodoru pochodzącego z grupy hydroksylowej do rodnika nadtlenkowego, który pojawia się podczas wzrostu łańcucha reakcji utleniania, aby zamienić wolny rodnik w nieszkodliwy rodnik, który jest następnie stabilizowany rezonansem, a reagując z grupą nadtlenkową, tworzy związek chemiczny i w ten sposób reakcja zostaje zahamowana,

- antyutleniacze drugorzędowe, do których należą fosforyny, fosforany, etery, tioetery i tioestry; mechanizm ich działania polega na rozkładzie nadtlenków [12].

W badaniu stabilności termooksydacyjnej smarów wykorzystuje się metodę klasycznego utleniania w bombie w określonych warunkach temperatury przez określony czas (najczęściej w temperaturze 99°C lub 100°C przez 100 godzin), a jako wynik badania podaje się wartość spadku ciśnienia tlenu. Znormalizowane metody testowe oceny stabilności termooksydacyjnej smarów obejmują następujące normy:

- BS 2000-142:1993 *Methods of test for petroleum and its products. Determination of oxidation stability of lubricating grease. Oxygen bomb method,*
- FTM 791 3453 *Oxidation Stability of Lubricating Grease by the Oxygen Bomb Method,*
- IP 142:2015 *Determination of oxidation stability of lubricating grease – Oxygen pressure vessel method,*
- ASTM D942-15 *Standard Test Method for Oxidation Stability of Lubricating Greases by the Oxygen Pressure Vessel Method,*
- DIN 51808:2018-02 *Testing of lubricants – Determination of oxidation stability of greases – Oxygen method,*

### Metodyki badawcze

Badanie stabilności termooksydacyjnej kompleksowych smarów litowych prowadzono według dwóch metod badawczych:

- PN-C-04143:1956 *Przetwory naftowe – Smary stałe – Badanie odporności na utlenianie* [16],
- PN-EN 16091:2011 *Ciekle przetwory naftowe – Paliwa i mieszaniny ze średnich destylatów naftowych i estrów*

- PN-C-04143:1956 *Przetwory naftowe – Smary stałe – Badanie odporności na utlenianie.*

Po raz pierwszy w 2018 r. pojawiła się dla smarów nowa metoda znormalizowana, tak zwany szybki test utleniania, w którym jako wynik podaje się czas do osiągnięcia okresu indukcyjnego (spadku ciśnienia tlenu o 10% w stosunku do maksymalnego ciśnienia w naczyniu reakcyjnym): ASTM D 8206-18 *Standard Test Method for Oxidation Stability of Lubricating Greases – Rapid Small-Scale Oxidation Test (RSSOT).*

Smary bentonitowe, które były przedmiotem niniejszej pracy, podobnie jak smary krzemionkowe należą do grupy smarów o zagęszczaczach nieorganicznych. Smary te wytwarzane są na bazie nietopliwego minerału – wielowarstwowych glinokrzemianów (np. modyfikowanego bentonitu), który w obecności niektórych substancji o charakterze polarnym (np. wody, acetonu) wykazuje zdolność do tworzenia plastycznego i trwałego żelu. Smary bentonitowe obecnie stanowią niewiele, bo tylko około 2% wszystkich wytwarzanych na świecie smarów plastycznych [6]. Smary te charakteryzują się dobrą odpornością na działanie wody, dobrą smarnością i przyczepnością do powierzchni metalowych, bardzo dobrą pompowalnością, odpornością na wysokie temperatury. Natomiast do ich wad można zaliczyć brak mieszalności z innymi typami smarów oraz słabą wytrzymałość na ścinanie mechaniczne [2, 5, 7, 11, 13]. Smary bentonitowe stosowane są w łożyskach, które podczas eksploatacji narażone są na działanie wysokich temperatur, jak również wody o wysokiej temperaturze.

Praca ta jest kolejnym etapem badań nad modyfikacją stabilności termooksydacyjnej smarów plastycznych; wyniki poprzednich prac przedstawiono w artykułach [10, 14, 15].

*metylowych kwasów tłuszczowych (FAME) – Oznaczenie stabilności oksydacyjnej metodą szybkiego utleniania w małej skali* [17].

Oznaczenia te polegają na utlenianiu badanej próbki smaru w ściśle określonych warunkach ciśnienia, temperatury i czasu, które przedstawiono w tabelicy 1.

Tabela 1. Parametry metod badania stabilności termooksydacyjnej

	Jednostka	PN-C-04143	PN-EN 16091
Ciśnienie początkowe	kPa	625 ± 5	625 ± 5
Temperatura	°C	100 ± 0,5	150 ± 0,1
Ilość próbki w naczynku	g	4	4
Liczba naczynek	szt.	5	1
Czas	h	100	–
Wynik badania	–	spadek ciśnienia [MPa]	czas [s] spadku ciśnienia o 10%

Surowce

Surowce zastosowane do wytworzenia próbek kompleksowych smarów litowych to:

- oleje bazowe grup I, IV i V według API, o właściwościach przedstawionych w tabelicy 2,
- bentonit modyfikowany,
- inhibitory utleniania różnego typu, przedstawiono w tabelicy 3.

Tablica 2. Oznaczone właściwości fizykochemiczne olejów bazowych

Właściwości olejów:	Jednostka	B	H	P
Charakter oleju bazowego	–	parafinowy	naftenowy	polialfaolefinowy
Grupa według API	–	I	V	IV
Lepkość kinematyczna – w temperaturze 40°C; – w temperaturze 100°C	mm <sup>2</sup> /s	600,0 34,66	387,8 20,12	402,2 40,58
Wskaźnik lepkości	–	117	42	260
Barwa	–	3,0	5,0	0,5
Temperatura płynięcia	°C	–9	–21	–42
Zawartość siarki	% (m/m)	1,11	0,13	<0,03
Liczba kwasowa	mg KOH/g	0,006	0,041	0,145
Temperatura zapłonu	°C	316	258	286

Tablica 3. Charakterystyka inhibitorów utleniania

Nazwa handlowa	1	2	3	4	5	6
Typ związku chemicznego	fenolowy	aminowy	fenolowy	mieszany fenolowo-aminowy	ZnDTP	karbaminian
Związek chemiczny	2,6-di-tert-butyl-p-cresol (BHT)	benzenamine, N-phenyl-, styrenated, diphenylamine	2,2',6,6'-tetra-tert-butyl-4,4'-methylenediphenol	bis(4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl) phenyl) amine, di-octylated diphenylamine	2-ethylhexyl zinc dithiophosphate	4,4'-methylene bis(dibutyldithiocarbamate)
<b>Właściwości:</b>						
Wygląd w temperaturze 20 ± 5°C	proszek barwy białej	ciecz barwy żółtej	proszek barwy żółtej	granulki jasnobrązowe	ciecz barwy żółtej	ciecz barwy żółtej
Temperatura zapłonu [°C]	127	>230	>170	257	>150	około 220
Temperatura topnienia [°C]	około 69	–	154	85	–	–
Gęstość w temperaturze 20°C [g/ml]	1,030	1,090	–	0,99	1,150	1,060
Lepkość kinematyczna w temperaturze 40°C [mm <sup>2</sup> /s]	–	około 700	–	–	około 300	około 360

Sposób wytworzenia próbek smarów plastycznych

Smary bazowe wytwarzano w reaktorze o pojemności 5 kg, wyposażonym w mieszadło przeciwbieżne, następnie poddawano je homogenizacji w młynie korundowym typu Fryma, stosując szczelinę 0,2 mm. Skład i podstawowe właściwości próbek smarów bazowych SB0, SH0 i SP0 przedstawiono w tabelicy 4. Próbki smarów bentonitowych zawierających inhibitory utleniania wytwarzano w reaktorze o pojemności 0,5 kg. Odpowiednią ilość smaru bazowego podgrzewano, przy intensywnym mieszaniu, do temperatury 90÷100°C i w tej temperaturze wprowadzano inhibitory utleniania w ilościach 0,5% (m/m). Smar schładzano dynamicznie (mieszając). Po ochłodzeniu próbki smarów poddawano homogenizacji w młynie korundowym typu Fryma, stosując szczelinę 0,2 mm.

Tablica 4. Skład i właściwości smarów bazowych (nieinhibitowanych)

Numer próbki	SB0	SH0	SP0
Skład [% (m/m)]			
Olej bazowy	B	H	P
Zawartość zagęszczacza [%]	6,5	9,2	12,3
<b>Właściwości:</b>			
Penetracja w temperaturze 25°C po ugniataniu 60× [mm/10]	274	280	276
Temperatura kroplenia [°C]	>300	>300	>300



## Badanie odporności na utlenianie

Wytworzone smary bentonitowe – bazowe i inhibitowane – przebadano w zakresie odporności na utlenianie metodą klasyczną według PN-C-04143:1956 [16] i zmodyfikowaną według PN-EN 16091 [17]. Wyniki badań przedstawiono w tablicach 5 i 6 oraz na rysunkach 1 i 2.

Na podstawie uzyskanych wyników badań odporności na

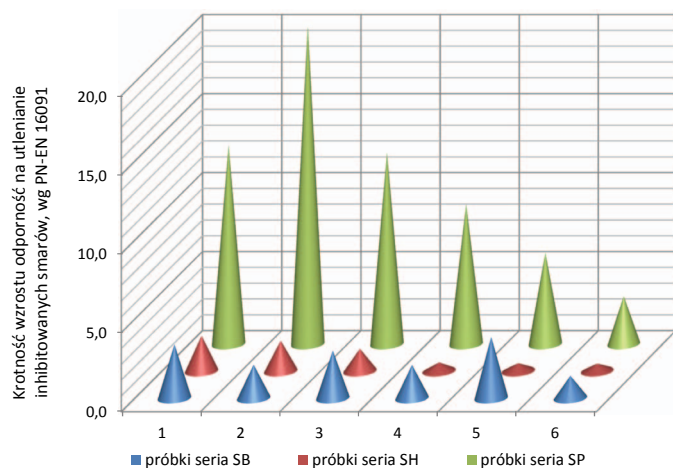
utlenianie standardową metodą PN-C-04143 stwierdzono, że smar bentonitowy wytworzony na bazie oleju polialfaolefinowego charakteryzował się najgorszą stabilnością termooksydacyjną spośród badanych nieinhibitowanych próbek smarów, natomiast najlepszą stabilnością termooksydacyjną – smar wytworzony na bazie oleju parafinowego.

Tablica 5. Odporność na utlenianie według PN-C-04143 próbek smarów bentonitowych

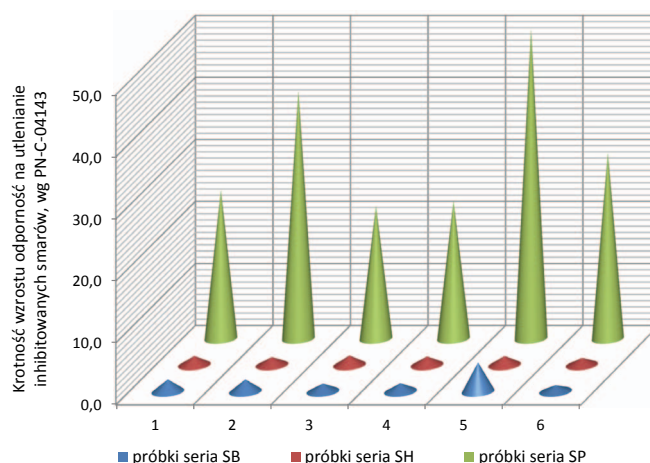
	Smary bazowe	Smary inhibitowane antyutleniaczami					
		fenolowy	aminowy	fenolowy	fenolowo-aminowy	ZnDTP	karbaminian
Nr próbki	SB0	SB1	SB2	SB3	SB4	SB5	SB6
Spadek ciśnienia [MPa]	0,170	0,086	0,086	0,130	0,125	0,036	0,165
Nr próbki	SH0	SH1	SH2	SH3	SH4	SH5	SH6
Spadek ciśnienia [MPa]	0,222	0,150	0,170	0,143	0,158	0,151	0,190
Nr próbki	SP0	SP1	SP2	SP3	SP4	SP5	SP6
Spadek ciśnienia [MPa]	0,600	0,025	0,015	0,028	0,027	0,012	0,020

Tablica 6. Odporność na utlenianie według PN-EN 16091 próbek smarów bentonitowych

	Smary bazowe	Smary inhibitowane antyutleniaczami					
		fenolowy	aminowy	fenolowy	fenolowo-aminowy	ZnDTP	karbaminian
Nr próbki	SB0	SB1	SB2	SB3	SB4	SB5	SB6
Utlenianie [min]	73	249	155	220	154	284	104
Nr próbki	SH0	SH1	SH2	SH3	SH4	SH5	SH6
Utlenianie [min]	74	166	143	105	41	38	36
Nr próbki	SP0	SP1	SP2	SP3	SP4	SP5	SP6
Utlenianie [min]	28	353	567	340	248	162	85



Rys. 1. Krotność wzrostu odporności na utlenianie według PN-C-04143 inhibitowanych próbek smarów bentonitowych



Rys. 2. Krotność wzrostu odporności na utlenianie według PN-EN 16091 inhibitowanych próbek smarów bentonitowych

W badaniu odporności na utlenianie tą metodą stwierdzono, że:

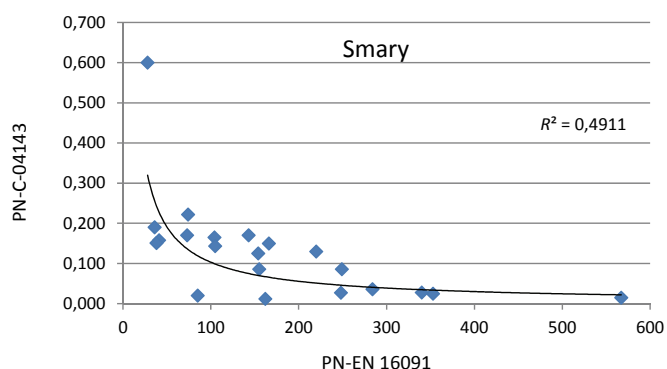
- najwyższym wzrostem odporności na utlenianie w stosunku do smaru na bazie nieinhibitowanego oleju parafinowego charakteryzowała się próbka SB5, zawierająca 0,5% (m/m) przeciwutleniacza typu ZnDTP,
- najwyższym wzrostem odporności na utlenianie w stosunku do smaru na bazie nieinhibitowanego oleju naftenowego charakteryzowała się próbka SH3, zawierająca 0,5% (m/m) przeciwutleniacza typu fenolowego,
- najwyższym wzrostem odporności na utlenianie w stosunku do smaru na bazie nieinhibitowanego oleju polialfaolefinowego charakteryzowała się próbka SP5, zawierająca 0,5% (m/m) przeciwutleniacza typu ZnDTP.

Opierając się na uzyskanych wynikach badań odporności na utlenianie zmodyfikowaną metodą Petrooxy, stwierdzono, że najgorszą stabilnością termooksydacyjną spośród badanych nieinhibitowanych próbek smarów charakteryzował się smar bentonitowy na bazie oleju polialfaolefinowego, natomiast odporność bazowych smarów bentonitowych na bazie oleju parafinowego i naftenowego była na podobnym poziomie. W badaniu odporności na utlenianie tą metodą stwierdzono, że:

- najwyższym wzrostem odporności na utlenianie w stosunku do nieinhibitowanego smaru bentonitowego na bazie oleju parafinowego charakteryzowała się próbka SB5, zawierająca 0,5% (m/m) przeciwutleniacza typu ZnDTP,
- najwyższym wzrostem odporności na utlenianie w stosunku do nieinhibitowanego smaru bentonitowego na bazie oleju naftenowego charakteryzowała się próbka SH1, zawierająca 0,5% (m/m) przeciwutleniacza typu fenolowego,
- najwyższym wzrostem odporności na utlenianie w stosunku do nieinhibitowanego smaru bentonitowego na bazie oleju polialfaolefinowego charakteryzowała się próbka SP2, zawierająca 0,5% (m/m) przeciwutleniacza typu aminowego,
- inhibitory utleniania typu: fenolowo-aminowego, ZnDTP i karbaminianu nie wpłynęły na poprawę stabilności termooksydacyjnej smaru bentonitowego na bazie oleju naftenowego. Spośród wszystkich przebadanych próbek smarów bentonitowych:
- najskuteczniejszym inhibitorem utleniania okazał się przeciwutleniacz typu aminowego zastosowany w smarze na bazie oleju polialfaolefinowego,
- najslabszym inhibitorem utleniania okazał się przeciwutleniacz typu karbaminian.

### Próba ustalenia korelacji pomiędzy metodami

Na podstawie wyników badań odporności na utlenianie smarów bentonitowych dokonano próby wyznaczenia korelacji pomiędzy rezultatami otrzymanymi metodami PN-C-04143 i zmodyfikowaną PN-EN 16091, a tym samym pomiędzy samymi metodami. W tym celu sporządzono korelogram – wykres punktowy par  $\{(x_i, y_i)\}$ , gdzie  $x_i$  i  $y_i$  to wyniki badania próbki „i” dwiema metodami (rysunek 3). W przypadku otrzymania rozproszonego zbioru punktów, który nie przypomina kształtem wykresu znanego związku funkcyjnego, uznaje się, że pomiędzy cechami X i Y nie ma zależności. Odwrotnie, jeśli wydaje się, że obserwowany zbiór punktów układa się w charakterystyczny sposób, przyjmuje się istnienie za-



Rys. 3. Korelogram pomiędzy wynikami odporności na utlenianie smarów

leżności pomiędzy zmiennymi. Właściwość ta jest następnie potwierdzana obliczeniami poniżej przedstawionych wielkości statystycznych:

- współczynnik korelacji liniowej Pearsona  $r$  – współczynnik określający poziom zależności liniowej między zmiennymi losowymi,
- współczynnik determinacji  $R^2$ , który jest miernikiem siły związku pomiędzy zmiennymi (podaje on, w jakiej części zmienność jednej cechy jest wyjaśniona przez drugą cechę).

Otrzymany zbiór punktów nie przypomina kształtem wykresu znanego związku funkcyjnego, uznano zatem, że pomiędzy wynikami badań odporności na utlenianie 21 próbek smarów wykonanych w temperaturze 100°C według PN-C-04143 i w temperaturze 150°C według PN-EN 16091 nie ma zależności.

Jednakże aby uzyskać liczbowe oszacowanie zależności, przy przyjęciu założenia korelacji liniowej, obliczono:

- współczynnik determinacji na poziomie 0,49, stopień dopasowania jest słaby,
- współczynnik korelacji  $r$  na poziomie  $-0,57$ , dopasowanie jest zadowalające, jednak taki stopień korelacji w przypadku badań z zakresu nauk ścisłych jest uznawany jako słaby.

Do wyniku tego należy podejść z dużą ostrożnością ze względu na niepewność wyznaczonego współczynnika korelacji. Obliczony standardowymi metodami statystycznymi przedział ufności dla współczynnika korelacji na poziomie ufności

0,95 wynosi od  $-1,0$  do  $-0,18$ . Tak duży zakres możliwych wartości współczynnika korelacji wynika z małej liczebności próby i dużego założonego poziomu ufności.

Podsumowując powyższe wyniki, stwierdzono, że korelacja pomiędzy metodami PN-C-04143 i PN-EN 16091 jest na tyle słaba, że uniemożliwia stosowanie tych metod wymiennie.

## Podsumowanie

Stabilność termooksydacyjna smarów bentonitowych może być modyfikowana poprzez wprowadzenie odpowiednich inhibitorów utleniania, których dobór będzie zależał od rodzaju zastosowanej bazy olejowej.

Korelacja pomiędzy metodami oznaczania stabilności termooksydacyjnej według norm PN-C-04143 i zmodyfikowanej PN-EN 16091 jest na tyle słaba, że uniemożliwia stosowanie tych metod wymiennie.

Prosimy cytować jako: *Nafta-Gaz* 2018, nr 12, s. 951–957, DOI: 10.18668/NG.2018.12.10

Artykuł nadesłano do Redakcji 8.10.2018 r. Zatwierdzono do druku 18.12.2018 r.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt.: *Badanie możliwości modyfikacji stabilności termooksydacyjnej wysokotemperaturowych smarów plastycznych* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW; nr zlecenia: 0073/TO/18, nr archiwalny: DK-4100-73/18.

## Literatura

- [1] Beran E.: *Wpływ budowy chemicznej bazowych olejów smarowych na ich biodegradowalność i wybrane właściwości eksploatacyjne*. Prace Naukowe Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. Monografie 2008, nr 5, s. 11–160.
- [2] Czarny R.: *Smary plastyczne*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2004.
- [3] Fitch J.C., Gebarin S.: *Sludge and Varnish in Turbine Systems*. Practicing Oil Analysis 2006, vol. 8, nr 5.
- [4] Khamidullina L., Gussak A., Ivanova E., Trofimova O., Prokhorova P., Morzherin Yu.: *Effect of Calix[n]Arene Derivatives on Oxidation Resistance of Plastic Lubricants*. Chemistry and Technology of Fuels and Oils 2016, vol. 52, nr 5, s. 495–498.
- [5] Mortier R.M., Fox M.F., Orszulik S.T.: *Chemistry and Technology of Lubricants*. Springer 2010, s. 411–432.
- [6] NLGI: *Grease Production Survey Report 2008–2011*.
- [7] Podniało A.: *Paliwa, oleje i smary w ekologicznej eksploatacji*. WNT, 2002.
- [8] Rezasoltani A., Khonsari M.: *On Monitoring Physical and Chemical Degradation and Life Estimation Models for Lubricating Greases*. Lubricants 2016, vol. 34, nr 4, s. 1–24.
- [9] Rudnick L.: *Lubricant Additives Chemistry and Applications*. Second Edition, CRC Press, 2008.
- [10] Skibińska A., Żółty M.: *Badanie stabilności termooksydacyjnej smarów plastycznych. Część 3 – Kompleksowe smary litowe*. *Nafta-Gaz* 2018, nr 1, s. 61–66, DOI: 10.18668/NG.2018.01.07.
- [11] Stachurska P.: *Badanie wpływu charakteru olejów bazowych na właściwości smarów bentonitowych*. *Nafta-Gaz* 2017, nr 9, s. 707–714, DOI: 10.18668/NG.2017.09.11.
- [12] Taguchi Y., Mikami H.: *Long Life Grease Added Naturally Derived Antioxidants*. NTN Technical Review 2010, nr 78, s. 91–97.
- [13] TOTAL: *Przemysłowe środki smarne – poradnik, rozdział XIX, Smary plastyczne*. Warszawa 2003; <http://www.total.com.pl/pro/B2B-produkty-dla-przemyslu/li-materialy-informacyjne/li-poradnik.html> (dostęp: 7.09.2018).
- [14] Trzaska E., Żółty M., Skibińska A.: *Badanie stabilności termooksydacyjnej smarów plastycznych. Część 1 – smary na oleju o charakterze parafinowym*. *Nafta-Gaz* 2016, nr 11, s. 31–38, DOI: 10.18668/NG.2016.11.13.
- [15] Trzaska E., Żółty M., Skibińska A.: *Badanie stabilności termooksydacyjnej smarów plastycznych. Część 2 – smary na oleju o charakterze naftowym*. *Nafta-Gaz* 2017, nr 1, s. 49–53, DOI: 10.18668/NG.2017.01.06.

## Akty prawne i normatywne

- [16] PN-C-04143:1956 *Przetwory naftowe – Smary stałe – Badanie odporności na utlenianie*.
- [17] PN-EN 16091:2011 *Ciekłe przetwory naftowe – Paliwa i mieszaniny ze średnich destylatów naftowych i estrów metyloowych kwasów tłuszczowych (FAME) – Oznaczanie stabilności oksydacyjnej metodą szybkiego utleniania w małej skali*.



Mgr inż. Agnieszka SKIBIŃSKA  
Asystent w Zakładzie Olejów, Środków Smarowych i Asfaltów  
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Lubicz 25 A  
31-503 Kraków  
E-mail: [agnieszka.skibinska@inigi.pl](mailto:agnieszka.skibinska@inigi.pl)



Dr inż. Magdalena ŻÓŁTY  
Adiunkt w Zakładzie Oceny Właściwości Eksploatacyjnych; kierownik Laboratorium Badań Właściwości Użytkowych  
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Lubicz 25 A, 31-503 Kraków  
E-mail: [magdalena.zolty@inigi.pl](mailto:magdalena.zolty@inigi.pl)



Dr Wojciech KRASODOMSKI  
Adiunkt; kierownik Laboratorium Analiz Dodatków  
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Lubicz 25 A  
31-503 Kraków  
E-mail: [wojciech.krasodomski@inigi.pl](mailto:wojciech.krasodomski@inigi.pl)



Mgr inż. Kornel DYBICH  
Starszy specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Oceny Właściwości Eksploatacyjnych  
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Lubicz 25 A  
31-503 Kraków  
E-mail: [kornel.dybich@inigi.pl](mailto:kornel.dybich@inigi.pl)