



Ocena wpływu granulacji heksagonalnego azotku boru na właściwości smarnościowe bazowego smaru plastycznego

SZYMON SENYK¹, TADEUSZ KAŁDOŃSKI²

¹ Wojskowa Akademia Techniczna, Szkoła Doktorska,
ul. gen. S. Kaliskiego 2, 01-908 Warszawa, szymon.senyk@wat.edu.pl

² Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Inżynierii Mechanicznej,
ul. gen. Sylwestra Kaliskiego 2, 01-908 Warszawa, tadeusz.kaldoński@wat.edu.pl

Streszczenie. W artykule przedstawiono wyniki badań właściwości smarnościowych bazowego smaru plastycznego zawierającego heksagonalny azotek boru (h-BN) o różnej granulacji (w tym poniżej 100 nm) oraz o różnym stężeniu. Do przeprowadzenia koniecznych badań wykorzystano aparat czterokulowy. Urządzenie to jest powszechnie stosowane na świecie do oceny właściwości smarnościowych olejów i smarów plastycznych. Określono następujące normatywne parametry smarnościowe: obciążenie zespawania P_z [N], największe obciążenie niezacierające P_n [N], obciążenie zacierające P_t [N], a także graniczne obciążenie zużycia G_{oz} [N/mm²]. Wykonano także badania nienormatywne, które obejmowały wyznaczenie dwóch parametrów umożliwiających dokładniejszą ocenę właściwości smarnościowych. W oparciu o przeprowadzone badania stwierdzono, że heksagonalny azotek boru jest dodatkiem wpływającym na poprawę właściwości smarnościowych bazowego smaru plastycznego. Najlepsze efekty poprawy, biorąc pod uwagę przyjęte kryteria tribologiczne, odnotowano dla próbki zawierającej 10% (m/m) heksagonalnego azotku boru o średniej średnicy ziaren 65÷75 nm. Stwierdzono, że mniejsza granulacja dodatku (h-BN) wpływa pozytywnie na efektywność smarowania bazowym smarem plastycznym — w warunkach testów na modelowym aparacie czterokulowym.

Słowa kluczowe: tribologia, smarność, azotek boru, smary plastyczne

DOI: 10.5604/01.3001.0014.2831

1. Wstęp

Jedną z istotnych właściwości wpływających na przydatność eksploatacyjną danego środka smarnego jest smarność. Determinuje ona zdolność tego środka do wytworzenia odpowiednio trwałej warstwy granicznej. Smarność rozpatruje się, oceniając właściwości determinujące efektywność smarowania — szczególnie w przypadku tarcia granicznego — tj. właściwości przeciwtarciowe, przeciwzatarciowe i przeciwzużyciowe [9].

Efektywność smarowania jest zdeterminowana zdolnością środka smarnego do wytworzenia wtórnych struktur, których zadanie to zapewnienie istnienia metastabilnego stanu tarcia w określonym węźle tribologicznym. Efektywność smarowania ocenia się na podstawie przyjętego zbioru parametrów smarnościowych [11].

W praktyce badawczej i produkcyjnej, ze względu na rosnące wymagania eksploatacyjne oraz środowiskowe, dąży się do poprawy właściwości smarnościowych środków smarnych. Jednym z działań w tym obszarze jest poszukiwanie specjalnych dodatków wpływających pozytywnie na efektywność smarowania.

Wśród tego typu dodatków wyróżnia się związki o budowie warstwowej (lamelarniej), do których zalicza się heksagonalny azotek boru (h-BN). Badania nad wpływem tego dodatku na właściwości smarnościowe smarów plastycznych i olejów smarnych są od lat prowadzone w Wojskowej Akademii Technicznej [10].

Dotychczasowe analizy dowodzą, że h-BN może być potencjalnie stosowany w celu poprawy właściwości smarnościowych określonych środków smarnych [10, 23]. Niezbędne są jednak kolejne badania w tym zakresie — szczególnie dotyczące możliwości zastosowania nanoproszków h-BN — co sygnalizowano w poprzedniej publikacji autorów [23].

Efektom dalszych działań autorów jest obecny artykuł, w którym opisano nieporuszone dotychczas w literaturze tribologicznej zagadnienie, a mianowicie oceniono wpływ granulacji heksagonalnego azotku boru na właściwości smarnościowe bazowego smaru plastycznego.

2. Problematyka smarności w odniesieniu do smarów plastycznych

Smary plastyczne stanowią dyspersję fazy stałej, czyli zagęszczacza, w fazie płynnej, tj. w oleju bazowym. Poza fazami układu koloidalnego smary plastyczne zawierają dodatki wpływające na ich określone właściwości. Maksymalną zawartość różnego rodzaju dodatków w smarze plastycznym szacuje się na 10% (m/m) [3].

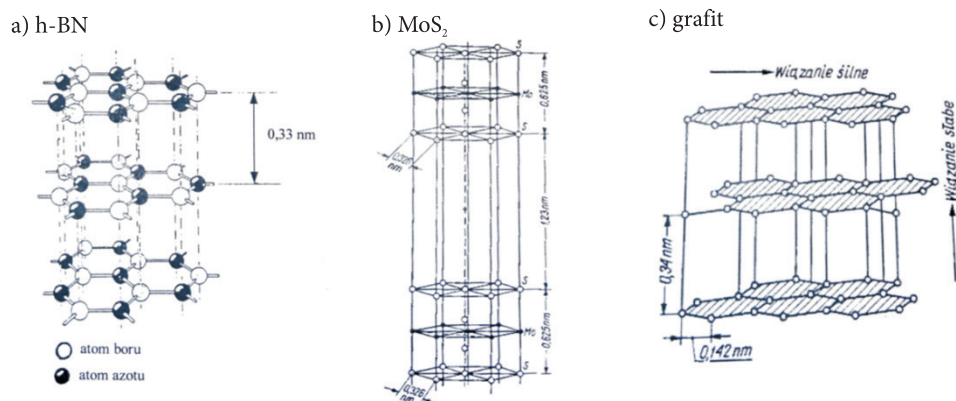
Smar plastyczny może być uszlachetniony typowymi dodatkami smarnościowymi, działającymi na zasadzie adsorpcji chemicznej lub fizycznej, tj. dodatkami przeciwzużyciowymi (AW — *anti-wear*), przeciwzatarciowymi (EP — *extreme*

pressure) i przeciwтарыowymi (FM — *friction modifiers*). Może zawierać także specjalne, nietypowe dodatki, m.in. z grupy smarów stałych, wśród których wyróżnia się związki o strukturze warstwowej, takie jak dwusiarczek molibdenu, grafit czy też heksagonalny azotek boru [1, 3, 10].

Związki o budowie lamelarniej cechują się dużą odpornością mechaniczną na ściskanie oraz małą odpornością na ścinanie i rozciąganie. Są odporne na działanie wysokich temperatur. Właściwości mechaniczne tych materiałów sprawiają, że posiadają one bardzo dobre właściwości smarowościowe [20].

W literaturze tribologicznej przedstawiana jest tzw. strukturalna teoria tarcia smarów stałych. Zgodnie z jej założeniem właściwości smarowościowe heksagonalnego azotku boru, grafitu czy też dwusiarczku molibdenu są pochodną budowy tych związków. Pomiędzy poszczególnymi ich płytkami występują słabe oddziaływania międzycząsteczkowe (siły van der Waalsa), a w obrębie każdej płytki cząsteczki związane są silnymi wiązaniami. Umożliwia to łatwe przesuwanie się poszczególnych warstw względem siebie [6, 10].

Na rysunku 1 przedstawiono siatki krystaliczne wspomnianych związków o strukturze lamelarniej.



Rys. 1. Siatki krystalograficzne wybranych związków o budowie warstwowej [10]

Działanie heksagonalnego azotku boru w strefie tarcia, będące skutkiem jego budowy i właściwości, wpływa na wytworzenie nowego filmu smarnego (NFS), mającego postać powierzchniowych, poślizgowych warstewek. Zjawisko to pozwala uzyskać pozytywny efekt tribologiczny — mniejsze opory tarcia i mniejsze zużycie smarowanych elementów trących [10].

Efektywność smarowania smaru plastycznego wzbogaconego smarami stałymi zależy od takich czynników jak [9, 11]:

- stężenie stosowanego dodatku,
- granulacja stosowanego dodatku,

- rodzaj i ilość zanieczyszczeń w smarze plastycznym,
- rodzaj zagęszczacza (warunkujący polarność smaru plastycznego).

Ponadto, z uwagi na fakt, że smarność jest właściwością zespołową, istotną rolę odgrywają czynniki charakteryzujące smarowany węzeł tarcia, takie jak: wartości nacisków, prędkość poślizgu, właściwości smarowanej powierzchni (twardość, chropowatość) czy też temperatura [11].

Pierwszym ze wskazanych czynników warunkujących efektywność smarowania, którego wpływ przeanalizowano w tym artykule, było stężenie heksagonalnego azotku boru. W literaturze można odnaleźć wiele wyników badań w tym zakresie. Ich autorzy stosują różne stężenia dodatków o budowie warstwowej. Najczęściej są to: dwusiarczek molibdenu, grafit i heksagonalny azotek boru w stężeniu wynoszącym maksymalnie 10% (m/m) [8, 10, 11, 14]. Na podstawie doniesień literaturowych stężenie to można uznać za stężenie graniczne w kontekście poprawy właściwości smarnościowych smarów plastycznych.

Drugim z ocenianych czynników wpływających na efektywność smarowania była granulacja heksagonalnego azotku boru. W literaturze odnaleźć można badania w tym zakresie, z zastosowaniem jako dodatku do smaru plastycznego dwusiarczku molibdenu oraz grafitu [2, 5]. Ponadto obszerne analizy pod kątem wpływu granulacji na właściwości smarnościowe smaru plastycznego dotyczą dodatku w postaci proszku miedzi [11, 12]. Analiza opublikowanych wyników badań naukowych wskazuje, że im mniejsza granulacja dodatku, tym lepsze właściwości smarnościowe [2, 5, 11, 12]. Wobec tego logiczne wydaje się zastosowanie w badaniach naukowych nanomateriałów jako dodatków do środków smarnych. Jednak brakuje takich badań w odniesieniu do nanoproszków heksagonalnego azotku boru.

Nanomateriały to związki o średniej średnicy ziaren od kilku do ok. 100 nm (niekiedy zalicza się do nich także związki o średniej średnicy ziaren do ok. 250 nm). Poza granulacją istotną rolę odgrywają właściwości tych materiałów, różniące się od właściwości materiałów o większej średniej średnicy ziaren. Nanomateriały charakteryzuje [24]:

- często duża twardość,
- duża odporność na rozciąganie,
- większa aktywność chemiczna,
- duże pole powierzchni właściwej.

Następstwem ostatniej z wymienionych cech nanomateriałów jest ich skłonność do aglomeracji. W oddziaływaniach między nanocząstkami ważną rolę odgrywają siły międzycząsteczkowe (van der Waalsa). Ich znaczenie rośnie wraz ze zmniejszaniem się granulacji nanomateriału [24].

Należy zwrócić uwagę, że potwierdzone dotychczas tezy tribologiczne dotyczące dodatków o charakterze smarów stałych niekoniecznie muszą znajdować zastosowanie w odniesieniu do nanomateriałów (szczególnie o granulacji poniżej 100 nm). Wynika to z właściwości tych związków, różniących się od właściwości typowych dla dodatków o większych rozmiarach cząstek.

Wobec powyższych stwierdzeń analizy i badania wpływu granulacji, a także stężenia heksagonalnego azotku boru na właściwości smarowościowe smarów plastycznych są w pełni uzasadnione i bardzo potrzebne.

3. Zakres i metodyka badań

Podstawowym celem wykonanych badań było określenie wpływu granulacji heksagonalnego azotku boru na właściwości smarowościowe bazowego smaru plastycznego (bez jakichkolwiek innych dodatków). Ponadto określono stężenie h-BN powodujące lepsze efekty tribologiczne (w warunkach badania na aparacie czterokulowym).

Aby zrealizować sformułowany cel, badaniom poddano próbki bazowego smaru plastycznego zawierające heksagonalny azotek boru o różnym rozdrobieniu i stężeniu. Na podstawie przyjętego zbioru parametrów smarowościowych, wyznaczonych dzięki badaniom na aparacie czterokulowym, określono wpływ wspomnianych czynników na efektywność smarowania.

3.1. Obiekt badań

W badaniach opisanych w artykule wykorzystano syntetyczną bazę smaru plastycznego, wykonaną na bazie mydeł litowych kompleksowych. Dodano do niej w określonych stężeniach heksagonalny azotek boru o różnej granulacji.

Smary litowe kompleksowe wykorzystuje się do smarowania sworzni, łożysk ślizgowych i tocznych oraz innych obciążonych węzłów tarcia. Smary te mogą być stosowane w temperaturze $-35 \div 150^{\circ}\text{C}$. Posiadają dużą stabilność mechaniczną. Jako zagęszczacz w tego typu smarach plastycznych stosuje się najczęściej 12-hydroksystearynian litu. Właściwości smarowościowe smaru plastycznego zależą jednak w większym stopniu od fazy ciekłej, czyli oleju bazowego. Oleje syntetyczne charakteryzują się większą wartością wskaźnika lepkości w porównaniu do olejów mineralnych. Mogą być także stosowane w wyższej temperaturze. Ponadto oleje syntetyczne są bardziej podatne na biodegradację niż oleje mineralne [1, 22].

Zastosowana baza smaru plastycznego została wyprodukowana w Centrum Badawczo-Analitycznym Rafinerii Czechowice-Dziedzice i charakteryzowała się [4]:

- brakiem zawartości jakichkolwiek dodatków uszlachetniających wpływających na określone właściwości bazowego smaru plastycznego,
- dużą wartością temperatury kroplenia ($> 200^{\circ}\text{C}$),
- wartością liczby penetracji z zakresu $310 \div 340$ [10^{-1} mm], pozwalającą zaliczyć tę bazę do klasy 1 zgodnie z klasyfikacją NLGI.

Wybór bazy podyktowany był jej dostępnością, a przede wszystkim brakiem zawartości dodatków uszlachetniających. Pozwoliło to na porównanie właściwości

smarnościowych bazowego smaru plastycznego z próbkami tej bazy wzbogaconymi heksagonalnym azotkiem boru.

Wspominanym już dodatkiem do bazowego smaru plastycznego były cztery rodzaje heksagonalnego azotku boru, różniące się średnią średnicą ziaren. Wybrane właściwości zastosowanych dodatków przedstawiono w tabeli 1.

TABELA 1

Wybrane właściwości zastosowanych rodzajów h-BN [15÷18]

Właściwość	Heksagonalny azotek boru 1	Heksagonalny azotek boru 2	Heksagonalny azotek boru 3	Heksagonalny azotek boru 4
Rozdrobnienie cząstek	< 100 nm	< 1000 nm	< 25 μm	< 35 μm
Średnia średnica cząstek	65÷75 nm	500 \pm 100 nm	0,7 μm	12 μm
Czystość (B+N) [%]	99,85	> 98,5	> 98,5	> 98,5
Zawartość azotu [%]	-	> 55	-	-
Gęstość [g/cm ³]	2,3	~ 2,25	-	-
Gęstość nasypowa [g/cm ³]		~ 0,4		
Zawartość tlenu [%]		< 0,1	< 1,5	< 0,5
Zawartość węgla [%]		< 0,1	< 0,1	< 0,1
Zawartość tlenku boru [%]	B ₂ O ₃ 0,1	B ₂ O ₃ i sole: < 0,1	< 0,1	< 0,2
Zawartość innych związków [%]	Fe ₂ O ₃ : 0,03 CaO: 0,002 MgO: 0,04	-	-	-
Powierzchnia właściwa (BET) [m ² /g]	-	23 \pm 3	~ 20	~ 7

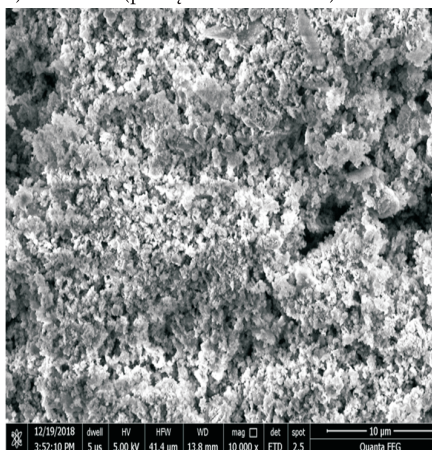
Za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego Quanta 250 FEG wykonano zdjęcia poszczególnych rodzajów heksagonalnego azotku boru. Przedstawiono je na rysunku 2.

Analizując wykonane fotografie, należy stwierdzić, że heksagonalny azotek boru o wskazanym w tabeli 1 rozdrobnieniu cechuje się skłonnością do aglomeracji cząstek, co widać szczególnie w przypadku przedstawionym na rysunku 2a.

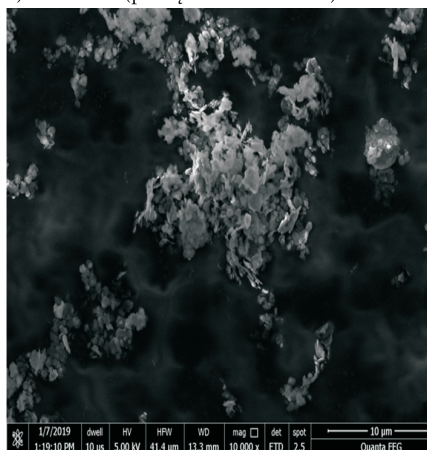
Realizację badań umożliwiło wykonanie próbek wskazanej bazy smaru plastycznego zawierającej różne rodzaje h-BN w określonych stężeniach. Zdecydowano się na wykonanie kompozycji z dodatkiem 5% (m/m) i 10% (m/m) h-BN. Stężenia heksagonalnego azotku boru dobrano na podstawie analizy literatury tribologicznej [3, 10, 14] i dokumentów normatywnych [19].

Wszystkie próbki wykonane zostały w ten sam sposób. Po dodaniu określonej ilości h-BN do bazowego smaru plastycznego próbkę podgrzewano w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 100°C przez godzinę. Taki zabieg pozwolił na zmniejszenie lepkości kompozycji, co z kolei umożliwiło lepsze jej wymieszanie. Jednocześnie taka temperatura nie powodowała wydzielenia oleju ze smaru plastycznego. Następnie próbkę mieszano przez 30 minut w moździerzu laboratoryjnym, w sposób pozwalający na otrzymanie jednorodnych kompozycji (bez widocznych aglomeratów h-BN w strukturze kompozycji). Po doprowadzeniu próbki do temperatury pokojowej wykonywano niezwłocznie badania właściwości smarnościowych na aparacie czterokulowym.

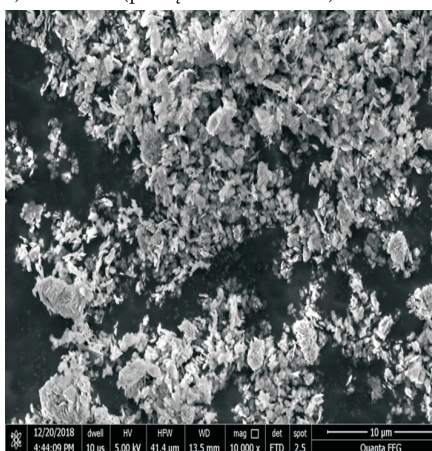
a) h-BN nr 1 (powiększenie: 10 000×)



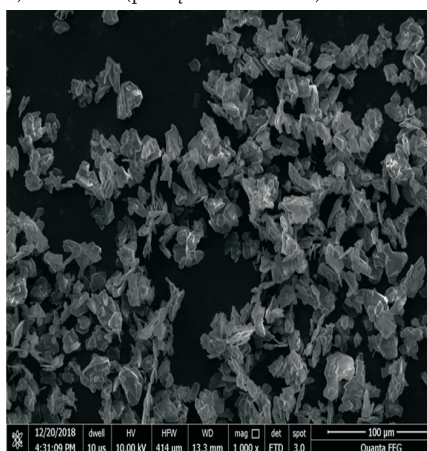
b) h-BN nr 2 (powiększenie: 10 000×)



c) h-BN nr 3 (powiększenie: 10 000×)



d) h-BN nr 4 (powiększenie: 1000×)



Rys. 2. Fotografie poszczególnych rodzajów h-BN wykonane techniką SEM

Wykonano próbki, dla których przyjęto następujące oznaczenia stosowane w dalszej części artykułu:

- baza smaru plastycznego — próbka oznaczana jako BSP,
- baza smaru plastycznego + 5% (m/m) h-BN o średniej średnicy ziaren $65 \div 75$ nm — próbka oznaczana jako BSP/5%/1,
- baza smaru plastycznego + 10% (m/m) h-BN o średniej średnicy ziaren $65 \div 75$ nm — próbka oznaczana jako BSP/10%/1,
- baza smaru plastycznego + 5% (m/m) h-BN o średniej średnicy ziaren 500 ± 100 nm — próbka oznaczana jako BSP/5%/2,
- baza smaru plastycznego + 10% (m/m) h-BN o średniej średnicy ziaren 500 ± 100 nm — próbka oznaczana jako BSP/10%/2,
- baza smaru plastycznego + 5% (m/m) h-BN o średniej średnicy ziaren $0,7 \mu\text{m}$ — próbka oznaczana jako BSP/5%/3,
- baza smaru plastycznego + 10% (m/m) h-BN o średniej średnicy ziaren $0,7 \mu\text{m}$ — próbka oznaczana jako BSP/10%/3,
- baza smaru plastycznego + 5% (m/m) h-BN o średniej średnicy ziaren $12 \mu\text{m}$ — próbka oznaczana jako BSP/5%/4,
- baza smaru plastycznego + 10% (m/m) h-BN o średniej średnicy ziaren $12 \mu\text{m}$ — próbka oznaczana jako BSP/10%/4.

3.2. Metodyka badawcza

Badania właściwości smarowościowych wykonano na standardowym aparacie czterokulowym, zgodnie z metodyką opartą na normie PN-76/C-04147 [21], przyjętą we wcześniejszych publikacjach autorów [10, 23]. Na rysunku 3 przedstawiono stanowisko badawcze.

Określono następujące parametry charakteryzujące właściwości smarowościowe przygotowanych próbek:

- P_n — największe obciążenie niezacierające,
- P_z — obciążenie zespawania,
- P_t — obciążenie zacierające,
- G_{oz} — graniczne obciążenie zużycia.

Wyznaczono również nienormatywny parametr p_{oz} odzwierciedlający naciski w węzle tarcia przy maksymalnym możliwym do uzyskania na aparacie czterokulowym obciążeniu P_{max} (przy którym aparat czterokulowy samoistnie się wyłącza), a także wykonano charakterystyki przebiegu średniej średnicy skaz zużycia w funkcji czasu — $\bar{d} = f(t)$, przy odpowiednio dobranym obciążeniu, mniejszym od najmniejszego obciążenia niezacierającego P_n , spośród wszystkich próbek.



Rys. 3. Aparat czterokulowy T-02 wraz z oprzyrządowaniem: 1 — aparat czterokulowy T-02, 2 — mikroprocesorowy sterownik tribologiczny, 3 — regulator SM-303, 4 — komputer z programem sterującym

Warunki przeprowadzania biegów testowych na aparacie czterokulowym przedstawiono w tabeli 2.

TABELA 2

Warunki wykonywania testów na aparacie czterokulowym [21, 23]

Parametr	Czas testu [s]	Prędkość obrotowa [obr/min]	Obciążenie zadane
P_n, P_z	10	1450	Zgodnie z szeregiem obciążeń w normie [21]
G_{oz}	60	500	1471,5 N
P_t, P_{oz}	-	500	Narastające w sposób ciągły od 0 do 7845,3 N, z prędkością 409 N/s

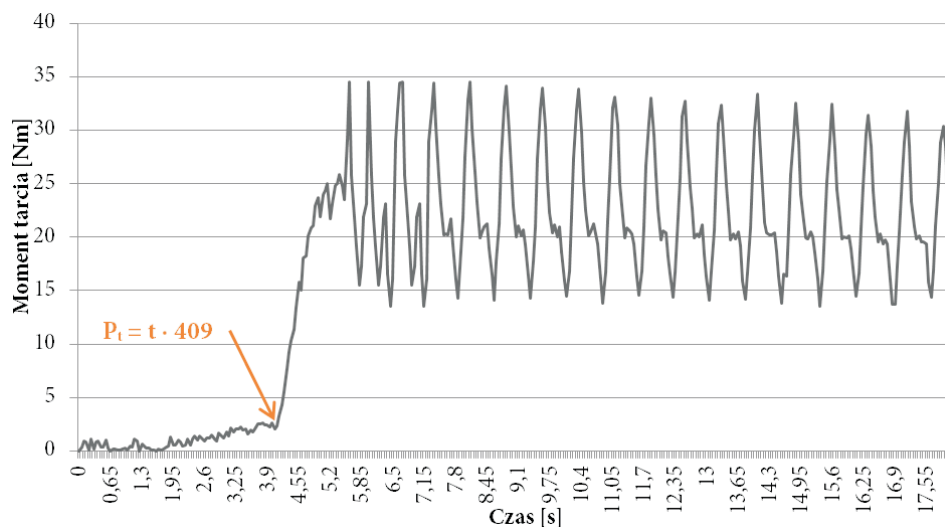
W przypadku największego obciążenia niezacierającego P_n i obciążenia zespańnięcia P_z wykonywano po dwa testy potwierdzające zakwalifikowanie danego obciążenia zadanego jako P_n lub P_z [21].

Graniczne obciążenie zużycia G_{oz} wyznaczono według zależności:

$$G_{oz} = 0,52 \frac{P}{d^2} \left[\frac{N}{\text{mm}^2} \right], \quad (1)$$

gdzie: 0,52 — współczynnik wynikający z rozkładu sił w węźle tarcia aparatu czterokulowego (czworościanu foremnego),
 P — obciążenie zadane [N],
 d — średnia średnica skaz na kulach [mm].

Obciążenie zacierające P_t wyznaczono na podstawie charakterystyki momentu tarcia w funkcji czasu, której przykład przedstawiono na rysunku 4.



Rys. 4. Przykład charakterystyki uzyskiwanej przy wyznaczaniu obciążenia zacierającego P_t

Wykorzystując uzyskaną charakterystykę momentu tarcia w funkcji czasu, wskazuje się moment, w którym doszło do przzerwania filmu smarnego, co skutkuje nagłym wzrostem oporów w węźle tarcia aparatu czterokulowego (punkt wskazany na rysunku 4). Następnie wyznaczono wartość obciążenia zacierającego P_t , wykorzystując do tego zależność:

$$P_t = t \times 409 \text{ [N]}, \quad (2)$$

gdzie: t — czas, w którym nastąpił nagły wzrost oporów w węźle tarcia [s],
 409 — wartość prędkości przyrastania obciążenia w czasie testu [N/s].

Parametr p_{oz} , podobnie jak graniczne obciążenie zużycia G_{oz} , odzwierciedla naciski powierzchniowe występujące w węźle tarcia aparatu czterokulowego. Wartość p_{oz} wyznaczono z zależności:

$$p_{oz} = 0,52 \frac{P_{max}}{d^2} \left[\frac{N}{mm^2} \right], \quad (3)$$

gdzie: 0,52 — współczynnik wynikający z rozkładu sił w węźle tarcia aparatu czterokulowego (czworościanu foremego),

P_{max} — maksymalna wartość obciążenia zadanego (przy której aparat samoistnie się wyłącza) [N],

d — średnia średnica skaz na kulach [mm].

Jako wynik oznaczenia granicznego obciążenia zużycia G_{oz} , obciążenia zacierającego P_t oraz parametru p_{oz} przyjmowano średnią arytmetyczną z co najmniej trzech pomiarów nieróżniących się między sobą o więcej niż 10% [21].

4. Wyniki badań i analiz

Badania wykonano zgodnie z przedstawioną powyżej metodyką. Rozpoczęto je od wyznaczenia największego obciążenia niezacierającego P_n oraz obciążenia zespawania P_z . Podstawę do wyznaczenia tych parametrów smarnościowych stanowi średnia średnica skaz powstała w czasie biegu testowego na nieruchomych kulkach.

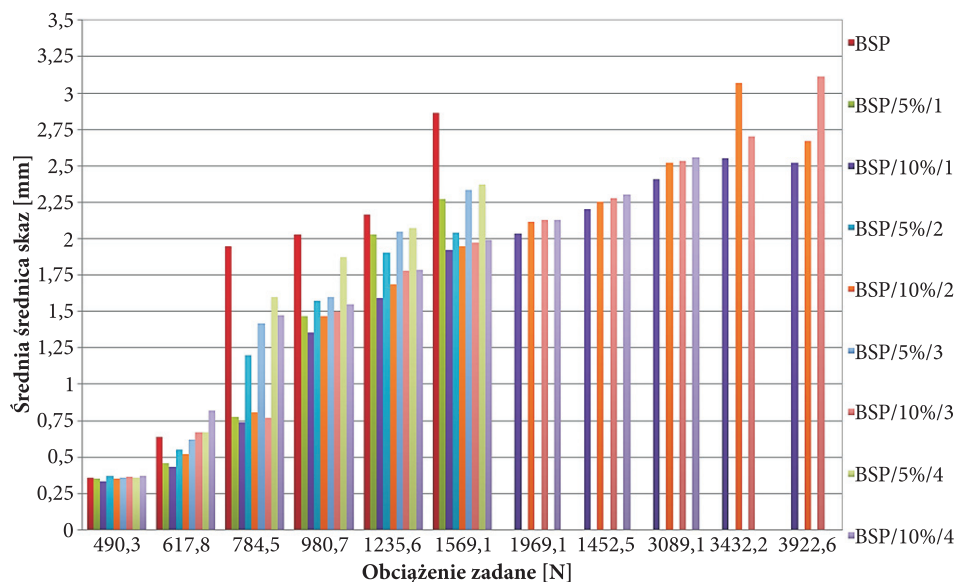
Na rysunku 5 przedstawiono wartości średniej średnicy skaz przy kolejno zadawanych obciążeniach.

Wartości średniej średnicy skaz przy kolejno zadawanych obciążeniach wskazują, że zastosowanie poszczególnych rodzajów h-BN — szczególnie w stężeniu 10% (m/m) — wpływa na poprawę właściwości przeciwzatarciowych. Zwiększenie obciążenia spowodowało wzrost oporów ruchu w węźle, co nie nastąpiło tak wyraźnie po zastosowaniu próbek z dodatkiem h-BN. Zjawisko to jest prawdopodobnie efektem działania heksagonalnego azotku boru w strefie tarcia. Związek ten, przy zwiększaniu obciążenia (ponad P_n), wspomógł wytworzenie odpornej warstwy granicznej.

Na podstawie przedstawionych w normie [21] wartości skompensowanej średnicy skaz stwierdzono, że wszystkie próbki pozwoliły uzyskać największe obciążenia niezacierające P_n równe 490,3 N. Parametr ten nie różnicuje zatem próbek pod względem właściwości przeciwzatarciowych.

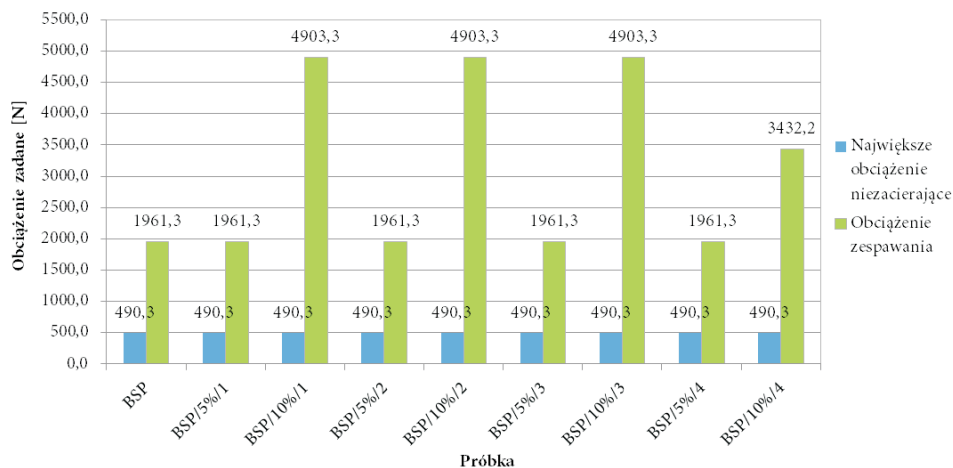
Dla próbki bazowego smaru plastycznego oraz dla próbek zawierających poszczególne rodzaje heksagonalnego azotku boru w stężeniu 5% obciążenie zespawania P_z wyniosło 1961,3 N. Zastosowanie 10% dodatku wpłynęło na poprawę

tego parametru — wartości wzrosły do 4903,3 N dla próbek z dodatkiem h-BN oznaczonego numerami 1, 2 i 3 oraz 3432,2 N dla próbki zawierającej h-BN oznaczony numerem 4 (tab 1).



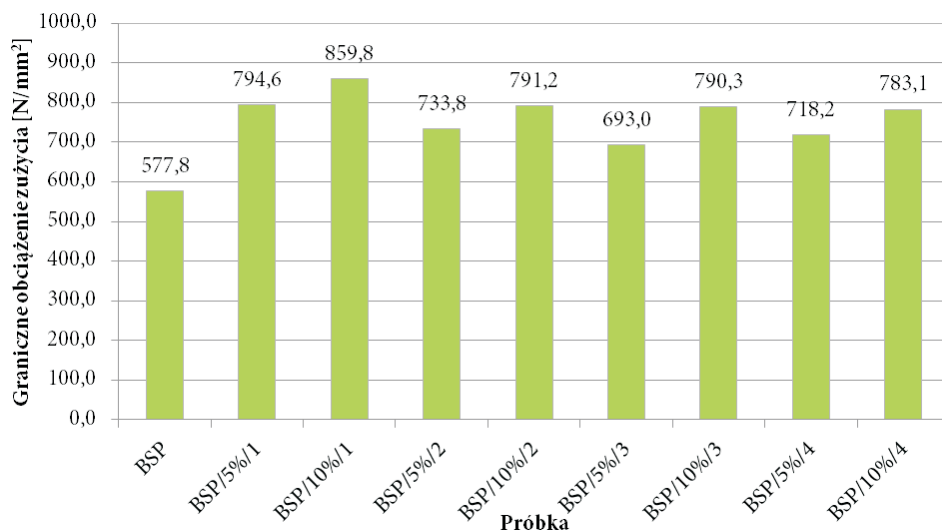
Rys. 5. Wartości średniej średnicy skaz przy kolejnych zadanych obciążeniach

Wartości największego obciążenia niezacierającego P_n oraz obciążenia zespawania P_z dla poszczególnych próbek przedstawiono na rysunku 6.



Rys. 6. Wartości największego obciążenia niezacierającego P_n oraz obciążenia zespawania P_z dla poszczególnych próbek

Wartości granicznego obciążenia zużycia G_{oz} , które wyznaczono w kolejnym etapie badań, przedstawiono na rysunku 7.



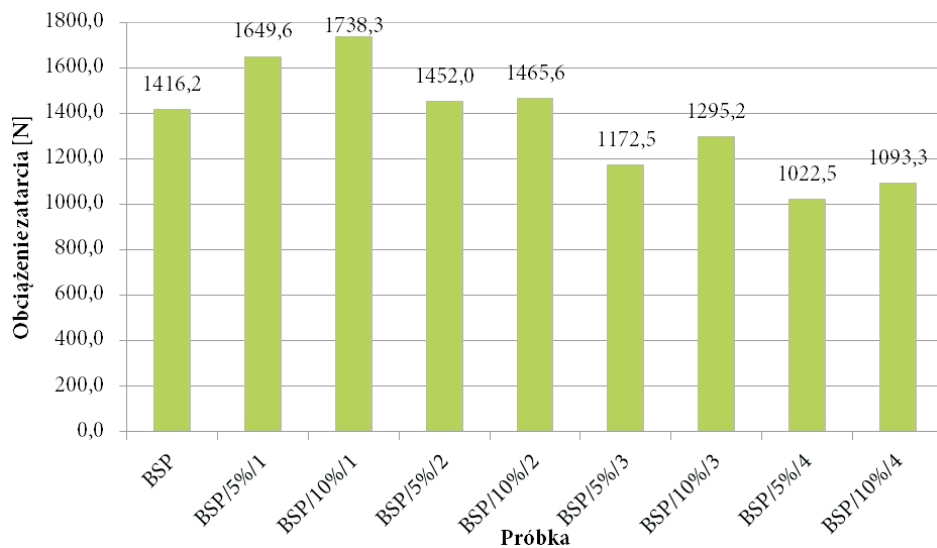
Rys. 7. Wartości granicznego obciążenia zużycia G_{oz} dla poszczególnych próbek

Wartości granicznego obciążenia zużycia G_{oz} zwiększyły się po zastosowaniu heksagonalnego azotku boru. Największą wartość uzyskano dla próbki z dodatkiem 10% h-BN o średniej granulacji 65÷75 nm. Analizując wyznaczone wartości granicznego obciążenia zużycia G_{oz} , stwierdzono, że h-BN wpłynął na poprawę właściwości przeciwzużyciowych próbek. Zastosowanie dodatku, bez względu na jego granulację i stężenie, pozwoliło na uzyskanie większych wartości tego parametru niż w przypadku bazowego smaru plastycznego. Wartości tego parametru dla próbek uszlachetnionych heksagonalnym azotkiem boru były większe o 20÷49% względem próbki bazowej. Obecność h-BN w próbce pozwoliła uzyskać mniejsze średnice skaz zużycia na kulach — wpłynęła więc na wytworzenie filmu smarnego lepiej zapobiegającego zużyciu.

Na rysunku 8 przedstawiono uzyskane wartości obciążenia zacierającego P_t .

Obciążenie zacierające P_t okazało się parametrem, który najbardziej różnicuje heksagonalny azotek boru o większej granulacji (o numerach 3 i 4) od heksagonalnego azotku boru o mniejszej granulacji (h-BN o numerach 1 i 2). Zastosowanie h-BN o numerach 1 i 2 pozwoliło na poprawę właściwości przeciwzatarciowych, natomiast h-BN o numerach 3 i 4 przyczynił się do pogorszenia tych właściwości. Prawdopodobnie heksagonalny azotek boru o większych średnicach ziaren utrudnił dopływ smaru do strefy tarcia podczas tego kilkusekundowego testu. Dodanie heksagonalnego azotku boru o dwóch najmniejszych granulacjach

przyczyniło się do poprawy tego parametru o 3÷23%, natomiast pogorszenie właściwości w wyniku działania heksagonalnego azotku boru o większej granulacji oszacowano na 9÷28% względem bazowego smaru plastycznego. Najlepsze efekty uzyskano po dodaniu 10% (m/m) heksagonalnego azotku boru o średniej średnicy ziaren 65÷75 nm. Ponadto lepsze efekty w obrębie każdej z granulacji uzyskano dla stężenia 10% (m/m).



Rys. 8. Wartości obciążenia zacierającego P_t dla poszczególnych próbek

W tabeli 3 przedstawiono wartości średnich czasów, w których doszło do prze-rwania filmu smarnego w węzle tarcia aparatu czterokulowego podczas określania obciążenia zacierającego P_t .

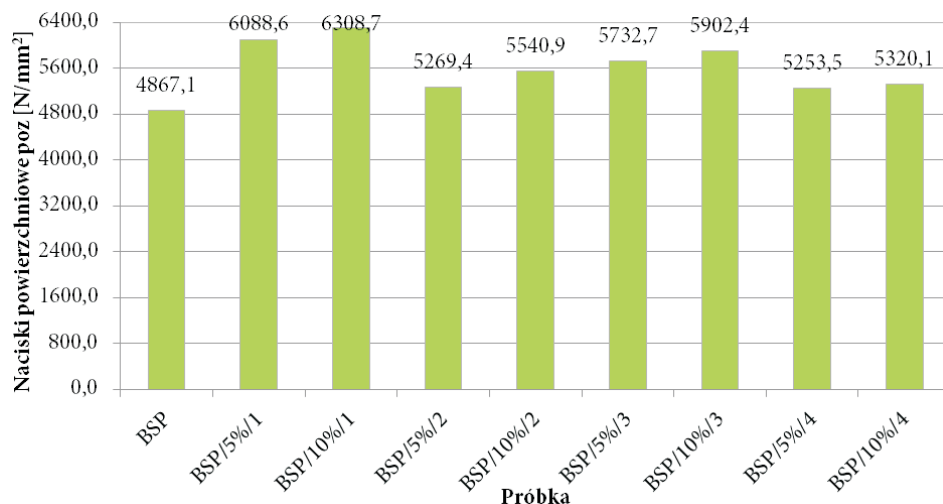
TABELA 3

Czas będący podstawą do wyznaczenia wartości obciążenia zacierającego P_t

Próbka	BSP	BSP/ 5%/1	BSP/ 10%/1	BSP/ 5%/2	BSP/ 10%/2	BSP/ 5%/3	BSP/ 10%/3	BSP/ 5%/4	BSP/ 10%/4
Czas [s]	3,46	4,03	4,25	3,55	3,58	2,87	3,17	2,50	2,67

Należy zwrócić uwagę, że nagły wzrost oporów tarcia w węzle następował po 2,50÷4,25 s. Po tym czasie dochodziło do ustabilizowania się oporów tarcia, wynikającego prawdopodobnie z działania heksagonalnego azotku boru w strefie tarcia. Zjawisko to potwierdzają wyniki parametru p_{oz} , odzwierciedlającego naciski

powierzchniowe w modelowym węźle tarcia aparatu czterokulowego, przy ciągle narastającym obciążeniu, aż do P_{\max} , gdy aparat czterokulowy samoczynnie się wyłączył. Na rysunku 9 przedstawiono obliczone ze wzoru 3 wartości parametru p_{oz} .



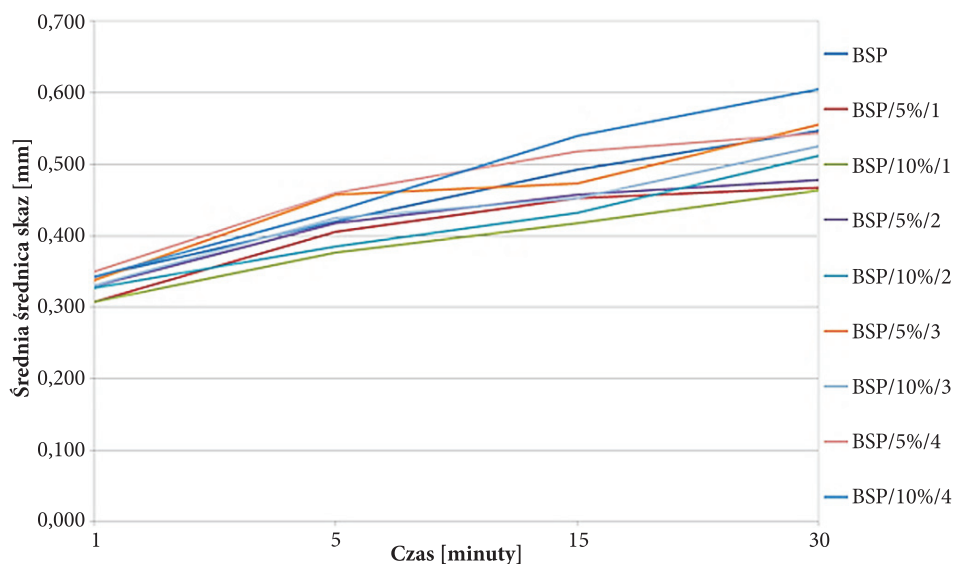
Rys. 9. Wartości nacisków powierzchniowych p_{oz} dla poszczególnych próbek

Wartości p_{oz} dla próbek z dodatkiem h-BN są większe niż w przypadku bazowego smaru plastycznego. Wzrost wartości p_{oz} względem bazowego smaru plastycznego wyniósł 8÷30%. Największą wartość odnotowano dla próbki z dodatkiem h-BN o średniej granulacji 65÷75 nm w stężeniu 10% (m/m).

Ostatnim etapem badań było wyznaczenie charakterystyki średniej średnicy szkar w funkcji czasu. Biegi testowe na potrzeby tej charakterystyki wykonano przy obciążeniu 313,8 N, mniejszym o 176,5 N od najmniejszej wartości P_n — spośród wszystkich próbek. Decyzję dotyczącą doboru obciążenia podjęto na podstawie wcześniejszych doświadczeń badawczych [10, 23]. Gdyby wykonać tę charakterystykę przy obciążeniu mniejszym od najmniejszego P_n o 98,0 N (tj. 392,3 N — zgodnie z szeregiem normatywnym [21]) jest to pierwsze mniejsze obciążenie od 490,3 N), w czasie testów mogłoby dochodzić do przzerwania filmu smarnego i do zacierania. Uzyskaną charakterystykę przedstawiono na rysunku 10.

Analiza charakterystyki średniej średnicy szkar w funkcji czasu wskazuje, że przy względnie krótkotrwałym biegu testowym ($t = 1$ min) działanie h-BN nie ujawniało się tak bardzo jak przy dłuższych próbach. Zastosowanie h-BN pozwoliło na uzyskanie mniejszych wartości średniej średnicy szkar, szczególnie dla $t = 15$ min oraz $t = 30$ min. Najlepsze efekty odnotowano dla próbki z dodatkiem h-BN o średniej granulacji 65÷75 nm w stężeniu 10% (m/m). Próbka ta posiadała więc najlepsze właściwości przeciwzużyciowe. W czasie testów nie dochodziło do przzerwania

filmu smarnego, skutkującego wzrostem oporów ruchu w modelowym węźle tarcia aparatu czterokulowego, o czym świadczy brak skokowych zmian średniej średnicy skaz w funkcji czasu.



Rys. 10. Zmiana średniej średnicy skaz $\bar{d} = f(t)$ w funkcji czasu dla poszczególnych próbek przy obciążeniu 313,8 N

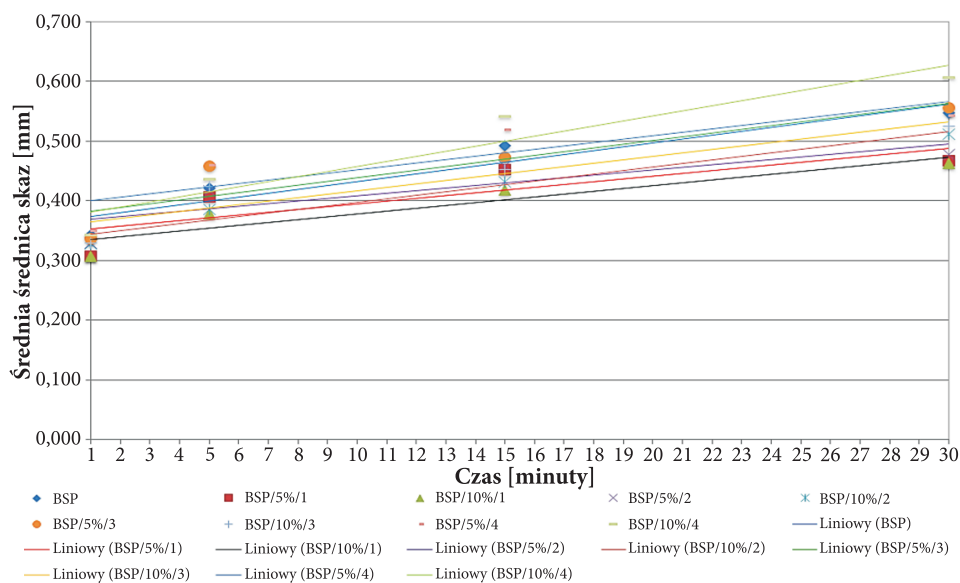
Dla charakterystyki średniej średnicy skaz w funkcji czasu wyznaczono równania regresji oraz współczynnik determinacji R^2 . Wyniki zawarto w tabeli 4.

TABELA 4

Równania regresji i współczynnik determinacji R^2 dla charakterystyki $f(t)$

Próbka	Równanie regresji	R^2
BSP	$y = 0,0065x + 0,3676$	0,90
BSP/5%/1	$y = 0,0046x + 0,3491$	0,69
BSP/10%/1	$y = 0,0048x + 0,3302$	0,87
BSP/5%/2	$y = 0,0044 + 0,3650$	0,72
BSP/10%/2	$y = 0,0059x + 0,3382$	0,97
BSP/5%/3	$y = 0,0062x + 0,3762$	0,81
BSP/10%/3	$y = 0,0058x + 0,3591$	0,86
BSP/5%/4	$y = 0,0057x + 0,3951$	0,74
BSP/10%/4	$y = 0,0085x + 0,3725$	0,84

Na rysunku 11 przedstawiono proste regresji liniowej dla wszystkich próbek.



Rys. 11. Proste regresji liniowej dla poszczególnych próbek

Wyznaczone równania regresji liniowej oraz wartości współczynnika determinacji R^2 pozwalają stwierdzić, że charakterystyka $\bar{d} = f(t)$ (w przedziale 1÷30 minut), pomimo braku skokowych zmian średniej średnicy skaz, nie ma w pełni charakteru liniowego. Przyjęty na rysunku 11 model liniowy odpowiada w 69÷97% testom empirycznym, przy czym lepsze odwzorowanie uzyskano z reguły dla próbek smaru plastycznego zawierającego więcej h-BN — 10% m/m.

Reasumując, uzyskane wyniki poszczególnych parametrów smarowości potwierdzają, że najlepszą efektywność smarowania uzyskano po zastosowaniu jako dodatku heksagonalnego azotku boru o średniej średnicy ziaren 65÷75 nm. Spośród dwóch analizowanych stężeń lepsze efekty tribologiczne uzyskano dla stężenia 10% (m/m). Potwierdzono doniesienia literaturowe, że mniejsza średnica ziaren dodatku (smaru stałego) wpływa pozytywnie na efektywność smarowania. Ponadto należy stwierdzić, że stężenie 10% (m/m), uznawane w literaturze za stężenie graniczne w kontekście poprawy właściwości smarowościowych smarów plastycznych, w przeprowadzonych badaniach okazało się najkorzystniejsze. Uzyskane wyniki wskazują zatem na konieczność sprawdzenia większego stężenia nano h-BN (np. 15%). Zwiększenie efektywności smarowania po zastosowaniu h-BN o granulacji poniżej 100 nm, w porównaniu z h-BN o większej średniej średnicy ziaren, wynika prawdopodobnie ze specyficznych właściwości tego typu materiałów.

Z dużą dozą pewności można stwierdzić, że wzmocnione działanie sił międzycząsteczkowych, specyficzne dla nanomateriałów, wspomogło wytworzenie najtrwałszego filmu smarującego.

5. Wnioski końcowe

W oparciu o przeprowadzone badania, ich wyniki oraz analizę sformułowano następujące wnioski końcowe:

1. Heksagonalny azotek boru należy uznać za dodatek wpływający pozytywnie na właściwości smarnościowe bazowego smaru plastycznego, co potwierdza wcześniejsze doniesienia literaturowe.
2. Analiza wyników badań wskazuje, że zastosowanie heksagonalnego azotku boru (szczególnie o mniejszej granulacji) jako dodatku wpływającego na poprawę właściwości smarnościowych jest uzasadnione. Dodatek ten wpływa na zmniejszenie oporów tarcia i zużycia smarowanych elementów.
3. Najlepsze efekty poprawy właściwości przeciwzatarciowych i przeciwzużyciowych odnotowano dla próbki zawierającej h-BN o średniej granulacji $65\div 75$ nm, w stężeniu 10% (m/m). Uzyskane wyniki wskazują na konieczność sprawdzenia większej zawartości nanoproszku heksagonalnego azotku boru w bazowym smarze plastycznym (np. 15% m/m).
4. Im mniejsza średnia średnica ziaren heksagonalnego azotku boru, tym lepsza efektywność smarowania, oceniana w oparciu o przyjęte parametry smarnościowe.

Potwierdzenie możliwości zastosowania heksagonalnego azotku boru jako dodatku do smarów plastycznych wymaga obszerniejszych analiz, obejmujących inne parametry charakteryzujące te środki smarne i decydujące o ich przydatności eksploatacyjnej. W obliczu aktualnych wymagań niezbędne są także badania i analizy pod kątem środowiskowym, określające biodegradowalność, bioakumulację czy też ekotoksyczność smarów plastycznych zawierających heksagonalny azotek boru.

Źródło finansowania pracy — działalność statutowa Wojskowej Akademii Technicznej.

Artykuł wpłynął do redakcji 21.01.2020. Zatwierdzono do publikacji 6.03.2020.

Tadeusz Kałdoński <https://orcid.org/0000-0001-6483-3739>

LITERATURA

- [1] BACZEWSKI K., SZCZAWIŃSKI P., ZIELNIK W., *Płyny eksploatacyjne: wstęp do zajęć laboratoryjnych*, WAT, Warszawa, 2010.
- [2] BARTZ W.J., *Schmierung mit Molybdändisulfid. Analyse bisheriger Erkenntnisse über die MoS₂ – Feststoff – Schmierung*, Tech. Rundschau, 1969, 61, no 44, 5, 7, 9, 11.
- [3] CZARNY R., *Smary plastyczne*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2004.
- [4] GIEMZA B., *Badania i modelowanie charakterystyk eksploatacyjnych porowatych łożysk ślizgowych impregnowanych smarami plastycznymi*, rozprawa doktorska, WAT, Warszawa, 2007.
- [5] GRATTAN P.A., LANCASTER J.K., *Abrasion by lamellar solid lubricants*, Wear, 10, no 6, 1967, 453-468.
- [6] HEBDA M., WACHAL A., *Tribologia*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1980.
- [7] Internet: pl.wikipedia.org/wiki/Grafit [dostęp: 21.06.2019 r.].
- [8] JOST H.P., *Some notes on the application of molybdenum disulphide to anti-friction bearings*, Scient. Lubric., November, t. 10, 1998, 95-102.
- [9] KAŁDOŃSKI T., *Podstawowe problemy analizowania procesów tribologicznych*, WAT, Warszawa, 2015.
- [10] KAŁDOŃSKI T., *Tribologiczne zastosowania azotku boru*, WAT, Warszawa, 2013.
- [11] KRAWIEC S., *Kompozycje smarów plastycznych i stałych w procesie tarcia stalowych węzłów maszyn*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2011.
- [12] KOTNAROWSKI A., *Modyfikacja właściwości tribologicznych olejów za pomocą nanoproszków metali*, Tribologia, 4, 2003, s. 217-228.
- [13] NO-91-A256: 2011 — *Materiały pędne i smary. Smary grafitowane kody NATO G-412 i MPS G-9420*.
- [14] LAWROWSKI Z., *Tribologia: tarcie, zużycie i smarowanie*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2008.
- [15] Materiały firmy Henze: http://www.henze-bnp.com/PDF/HeBoFill-410_PI_GB.pdf [dostęp: 5.02.2019 r.].
- [16] Materiały firmy Henze: http://www.henze-bnp.com/PDF/HeBoFill-641_PI_GB.pdf [dostęp: 5.02.2019 r.].
- [17] Materiały firmy Nanografi: <https://nanografi.com/nanoparticles/boron-nitride-bn-nanoparticles-purity-99-85-size-65-75-nm-hexagonal/?fbclid=IwAR2MPDy9gLGfbxnedMRCaB0sKsJphf42aQuVxnAkscnwYrOYnsOcZEMDJDQ> [dostęp: 5.02.2019 r.].
- [18] Materiały firmy Plasmachem GmbH dotyczące zakupionego h-BN. Otrzymane wraz z produktem.
- [19] NO-91-A256: 2011 — *Materiały pędne i smary. Smary grafitowane kody NATO G-412 i MPS G-9420*.
- [20] PŁAZA S., CELICHOWSKI G., MARGIELEWSKI L., *Wstęp do tribologii i tribochemia*, Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego, Łódź, 2005.
- [21] PN-76/C-04147 — *Przetwory naftowe — Badanie własności smarnych olejów i smarów*.
- [22] PODNIAŁO A., *Oleje i smary w technice smarowania maszyn i pojazdów samochodowych*, Wydawnictwo RB, Opole, 2012.
- [23] SENYK S., PEREHUBKA M., KAŁDOŃSKI T., *Badania smarności olejów zawierających heksagonalny azotek boru*, Biuletyn WAT, 68, 1, 2019, 131-151, DOI: 10.5604/01.3001.0013.1476.
- [24] ŚWIĄTEK-PROKOP J., *Nanomateriały — zalety i zagrożenia*, Wydawnictwo Uniwersytetu Humanistyczno-Przyrodniczego im. Jana Długosza w Częstochowie, Częstochowa, 2012.

S. SENYK, T. KAŁDOŃSKI

**Evaluation of the influence of granulation of hexagonal boron nitride
on the lubricity properties of the base grease**

Abstract. The paper presents the tests results of lubricity properties of base greases, containing hexagonal boron nitride (h-BN). To conduct the required tests, a four ball machine was used. This device is commonly used when assessing lubricity properties of oils and greases. The following normative lubricity parameters were defined: welding point P_z [daN], the value of last non-seizing load P_n [daN], seizing load P_t [daN] at smoothy growing load, as well as the wear limiting capacity load G_{oz} [daN/mm²]. Furthermore, several non-normative tests were completed that covered indication of two parameters making it possible to complete an assessment of lubricity properties of oils. Based on the conducted research, it was found that hexagonal boron nitride is an additive that improves the lubricating properties of the base grease. The best effects of the improvement, taking into account the adopted tribological criteria, were noted for a sample containing 10% (m/m) hexagonal boron nitride with an average grain diameter of 65÷75 nm. It was found that the lower granulation of the additive (h-BN) positively influences the efficiency of the grease lubrication of the base, under the conditions of tests on a four-ball model apparatus.

Keywords: tribology, lubricity, boron nitride, greases

DOI: 10.5604/01.3001.0014.2831