

Piotr MARUSZEWSKI
Politechnika Radomska

WPŁYW DODATKÓW ZEOLITOWYCH NA ODPORNOŚĆ RADIACYJNĄ SMARÓW OCHRONNYCH

Słowa kluczowe

Smar ochronny, odporność na radiację, dodatki, zeolity.

Streszczenie

Przeprowadzono badania odporności smarów ochronnych typu Akorin z dodatkiem zeolitów na działanie promieniowania radiacyjnego gamma. Stwierdzono, że dodatek 10% zeolitu zwiększa odporność smaru na promieniowanie o około 50%. Tak zmodyfikowanego zeolitami smaru użyto do zabezpieczenia obrobionych skrawaniem elementów obudów przepustów w reaktorach jądrowych typu WWER-440.

Wprowadzenie

Powierzchnie obudów przepustów reaktorów jądrowych zabezpieczono przed promieniowaniem i korozją powłokami ochronnymi aluminiowo-epoksydowymi [1]. Natomiast elementy tych obudów obrobione skrawaniem (kołnierze króćców, łączników, przyłgi, końcówki rur do spawania) zabezpieczono smarami ochronnymi. Aby jednak smary spełniły funkcje ochronne zarówno przed promieniowaniem, jak i korozją stawiane są wymagania znacznie wyższe niż to przewidują normy [2] i katalogi [7, 8, 17].

Wymagana jest [3]:

- odporność na dawkę promieniowania w zakresie 0,9–1,1 MGy,
- odporność na korozję,
- zwiększona lepkość.

1. Teoretyczne podstawy modyfikacji właściwości smarów ochronnych odpornych na promieniowanie radiacyjne

Aby nadać smarom ochronnym wystarczającą odporność na promieniowanie radiacyjne należało na początku dokonać oceny odporności radiacyjnej poszczególnych składników tworzących smar. Podstawowymi składnikami smarów ochronnych są oleje mineralne, zagęszczacze w postaci mydeł (różnych metali). Oprócz tego stosowane są takie dodatki jak: inhibitory korozji, antyutleniające, środki adhezyjne, adsorbery wilgoci i inne składniki pomocnicze.

Podstawowym składnikiem smarów jest olej mineralny (smarowy), który jest frakcją ropy naftowej składającej się z mieszaniny węglowodorów głównie parafinowych, cykloparafinowych zawierających ponad 18 atomów węgla w cząsteczce [4].

Odporność węglowodorów parafinowych, cykloparafinowych na działanie promieniowania radiacyjnego jest znacznie niższa niż węglowodorów aromatycznych szczególnie o skondensowanych pierścieniach (naftalen, antracen) Mała zawartość naftalenu, antracenu w olejach smarowych pochodzenia petrochemicznego pogarsza odporność radiacyjną tego typu olejów w stosunku do frakcji olejowych o dużej zawartości frakcji aromatycznej [5, 6, 12].

W poszukiwaniu (sposobu) metody zwiększenia odporności smarów ochronnych na działanie promieniowania radiacyjnego zdecydowano się na użycie jako dodatków zeolitów (glinokrzemianów) zamiast węglowodorów aromatycznych. W zeolitach istnieje większa możliwość regulacji odporności radiacyjnej w wyniku wprowadzenia różnych kationów metali przejściowych. Oprócz tego zeolity cechują się większą odpornością na promieniowanie radiacyjne niż związki organiczne oraz większą odpornością termiczną.

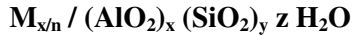
1.1. Wpływ struktury zeolitów na modyfikację właściwości smarów ochronnych

Ogólna charakterystyka zeolitów

Zeolity są to naturalne lub syntetyczne, krystaliczne glinokrzemiany, których szkielet zbudowany jest z wzajemnie połączonych tetraedrów SiO_4 i AlO_4^- . Tetraedry połączone są narożami poprzez wspólne atomy tlenu. Ładunki ujemne tetraedrów AlO_4^- równoważone są z dodatnimi ładunkami kationów, znajdujących się wewnątrz wolnych przestrzeni utworzonych przez szkielet. Kationy te

mają pewną swobodę zmiany pozycji. W stanie uwodnionym zeolitu przestrzenie te wypełnia dodatkowo woda [18].

Sumaryczny skład komórki elementarnej zeolitów można przedstawić ogólnym wzorem:



gdzie:

M – kation,

n – wartościowość kationu,

z – liczba cząsteczek wody,

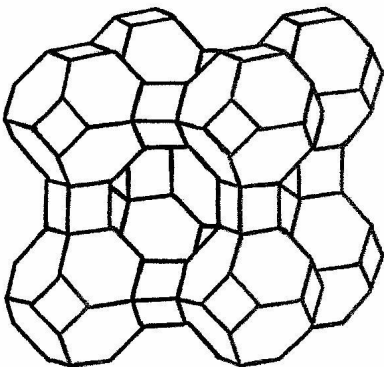
x + y – ilość tetraedrów w komórce elementarnej.

Stosunek $y/x \geq 1$ przybiera różne wartości w zależności od typu zeolitu.

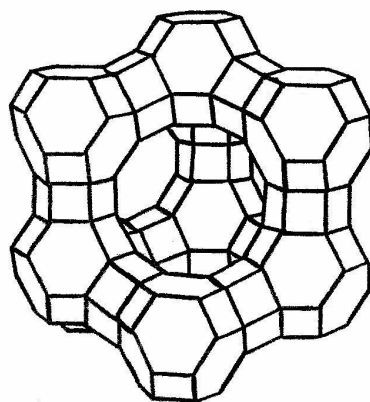
Do najbardziej charakterystycznych właściwości zeolitów należą [15,18]:

- trójwymiarowy, wysoce uporządkowany układ kanałów,
- ściśle określone (z dokładnością do dziesiątych części Å) rozmiary pierścieni utworzonych z atomów tlenu, będących wejściami do kanałów. Wymiary ich średnic wynoszą 3–10 Å (rys. 4),
- łatwość adsorpcji i desorpcji wody i innych cząsteczek o wymiarach krytycznych mniejszych lub równych wymiarom otworów prowadzących do wewnątrzkrystalicznych przestrzeni. Procesy adsorpcji i desorpcji z reguły nie powodują uszkodzeń struktury krystalicznej,
- łatwość wymiany kationów, co pozwala modyfikować własności zeolitów,
- występowanie silnego pola elektrostatycznego wewnątrz zeolitu,
- własności sorpcyjne i efekty sitowe – spowodowane wielkością i dystrybucją porów,
- własności katalityczne.

a)



b)



Rys. 1. a) zeolit typu, b) zeolit typu fojazytu (X i Y)

Zeolity mogą adsorbować znaczne ilości substancji, średnio 20–30% wagowych [18].

Rys. 1a i b przedstawiają modele najważniejszych występujących w przyrodzie i produkowanych w skali przemysłowej zeolitów.

Zeolity A powstają w wyniku połączenia kubooktaedrów poprzez pierścienie czteroczłonowe, w wyniku czego powstają kanały o średnicy 8 Å (rys. 4a). Zeolity X, Y powstają poprzez połączenie kubooktaedrów przez pierścienie sześcioczłonowe, w wyniku czego powstają kanały o średnicy 12,4 Å (4b.).

Pola elektrostatyczne występujące w wewnątrzkrystalicznych przestrzeniach zeolitów powodują silne wiązanie sorbatu, zwłaszcza cząsteczek polarnych lub łatwo polaryzowalnych, którego desorpcja następuje dopiero w podwyższonej temperaturze. Podczas adsorpcji może nastąpić znaczna deformacja zaadsorbowanych cząstek powodująca czasami przeniesienie ładunku, a nawet rozerwanie wiązań.

2. Przeprowadzone eksperymenty

Eksperymenty przeprowadzono z użyciem smaru ochronnego typu Akorin N i zeolitów NaY. Smar mieszano z zeolitami i po dokładnej homogenizacji poddawano naświetlaniu ^{60}Co w bombie kobaltowej.

Użyto zeolitu NaY w postaci proszku o średnicy ziaren w granicach 1–4 nm. Użyto również zeolitu Al NaY – 20, tzn. zeolitu NaY do którego wprowadzono 20% glinu w wyniku wymiany kationów Na^+ na kationy Al^{3+} .

Po napromieniowaniu porównywano zmiany właściwości smaru z próbkami wzorcowymi. Badano przede wszystkim zmiany korozyjne próbek napromieniowanych w stosunku do nie napromieniowanych (wzorcowych), jak również zmiany kwasowości i lepkości, zgodnie z normami [10, 11, 20].

Wyniki eksperymentów przedstawiono w tabelach 1–6.

Tabela 1. Zmiany właściwości smaru bez dodatku zeolitu po naświetleniu promieniami γ ^{60}Co

Lp.	Dawka promieniowania [MGy]	Odporność korozyjna (wg normy)	Liczba kwasowa LK [mg KOH/g]	Lepkość kinematyczna [mm ² /s] 70°C
1	0 (wzorcowy próbek)	1a	0,051	34,7
2	0,4	1b	0,171	34,1
3	0,6	2a	0,347	32,8
4	0,8	2b	0,898	31,5
5	1,0	3a	1,425	29,8
6	1,2	3b–4a	1,946	28,9

Tabela 2. Zmiany właściwości smaru z dodatkiem 4% zeolitu NaY po naświetleniu promieniami $\gamma^{60}\text{Co}$

Lp.	Dawka promieniowania [MGy]	Odporność korozyjna (wg normy)	Liczba kwasowa LK [mg KOH/g]	Lepkość kinematyczna [mm ² /s] 70°C
1	0 (wzorcowa próbka)	1a	0,078	35,6
2	0,4	1a	0,154	35,1
3	0,6	1b	0,290	34,3
4	0,8	1b–2a	0,772	32,1
5	1,0	2b	1,360	31,3
6	1,2	2b–3a	1,782	30,7

Tabela 3. Zmiany właściwości smaru z dodatkiem 8% zeolitu NaY po naświetleniu promieniami $\gamma^{60}\text{Co}$

Lp.	Dawka promieniowania [MGy]	Odporność korozyjna (wg normy)	Liczba kwasowa LK [mg KOH/g]	Lepkość kinematyczna [mm ² /s] 70°C
1	0 (wzorcowa próbka)	1a	0,094	37,2
2	0,4	1a	0,142	37,1
3	0,6	1a–1b	0,271	35,8
4	0,8	1b–2a	0,542	35,3
5	1,0	2a	0,980	33,8
6	1,2	2b	1,380	32,6

Tabela 4. Zmiany właściwości smaru z dodatkiem 10% zeolitu NaY po naświetleniu promieniami $\gamma^{60}\text{Co}$

Lp.	Dawka promieniowania [MGy]	Odporność korozyjna (wg normy)	Liczba kwasowa LK [mg KOH/g]	Lepkość kinematyczna [mm ² /s] 70°C
1	0 (wzorcowa próbka)	1a	0,096	37,7
2	0,4	1a	0,150	37,2
3	0,6	1a	0,270	36,3
4	0,8	1a–1b	0,530	34,7
5	1,0	1b–2a	0,905	34,1
6	1,2	2b	1,315	33,2

Tabela 5. Zmiany właściwości smarów z dodatkiem 10% zeolitu Al. NaY – 20 po naświetleniu promieniami γ ^{60}Co

Lp.	Dawka promieniowania [MGy]	Odporność korozyjna (wg normy)	Liczba kwasowa LK [mg KOH/g]	Lepkość kinematyczna [mm ² /s] 70°C
1	0 (wzorcowa próbka)	1a	0,105	38,8
2	0,4	1a	0,159	38,3
3	0,6	1a	0,310	37,1
4	0,8	1a–1b	0,563	37,0
5	1,0	1b	1,070	36,2
6	1,2	2a	1,470	35,3

Tabela 6. Porównanie właściwości smaru z dodatkiem 10% zeolitu NaY i 10% zeolitu Al NaY – 20 po naświetleniu promieniami γ ^{60}Co

Lp.	Dawka promieniowania [MGy]	Odporność korozyjna (wg normy)		Liczba kwasowa LK [mg KOH/g]		Lepkość kinematyczna [mm ² /s]	
		zeolit NaY	zeolit Al NaY-20	zeolit NaY	zeolit Al NaY-20	zeolit NaY	zeolit Al NaY-20
1	0 (wzorcowa próbka)	1a	1a	0,096	0,105	37,7	38,8
2	0,4	1a	1a	0,150	0,159	37,2	38,3
3	0,6	1a	1a	0,270	0,310	36,3	37,1
4	0,8	1a – 1b	1a – 1b	0,530	0,563	34,7	37,0
5	1,0	1b – 2a	1b	0,905	1,070	34,1	36,2
6	1,2	2b	2a	1,315	1,470	33,2	35,3

3. Analiza i interpretacja wyników

a) analiza wyników

Eksperymenty przeprowadzono aplikując dawki promieniowania w zakresie 0,4–1,2 MGy.

- W przypadku smaru bez dodatku zeolitów wraz ze wzrostem dawki promieniowania wzrasta stopień korozyjności, liczba kwasowa, zmniejsza się natomiast lepkość kinematyczna.
- Dodatek 4% zeolitu NaY zwiększa odporność korozyjną, lepkość kinematyczną, zmniejsza liczbę kwasową w porównaniu ze smarem bez dodatku zeolitu.

- Dalsze próby z dodatkiem 8% i 10% zeolitu wykazały kolejny wzrost odporności korozyjnej, zwiększenie lepkości kinematycznej oraz zmniejszenie liczby kwasowej.
- Dodatek 8% zeolitu NaY – 20 Al powoduje dalszy wzrost odporności korozyjnej o około 30% w stosunku do zeolitu NaY, natomiast praktycznie nie zmienia liczby kwasowej i lepkości kinematycznej.
Użycie zeolitu Al NaY – 20 powoduje wzrost odporności korozyjnej o około 30% w stosunku do zeolitu NaY, natomiast praktycznie nie zmienia liczby kwasowej i lepkości.

b) Interpretacja wyników

Zjawisko zwiększania lepkości kinematycznej można tłumaczyć zagęszczeniem cząsteczek smaru na powierzchniach zeolitu [14].

Zmiana właściwości smarów ochronnych, szczególnie ich odporności korozyjnej pod wpływem dodatków zeolitowych tłumaczyć można ich strukturą, która tworzy szkielet w postaci „siatki”: Jest to związane z ich budową krystaliczną. Wnętrze całego zeolitu jest przestrzenną porowatą „siatką” (rys. 1.)

Ze względu na wielkość porów występują efekty sitowe powodujące niejednokrotnie wysoką selektywność adsorpcyjną. W małych porach cząsteczki przebywają dużo dłużej niż w dużych, przez co występuje większe prawdopodobieństwo stabilizacji.

Dużo większe „steżenie” centrów aktywnych w przeliczeniu na 1g oraz duże spektrum mocy tych centrów. W przypadku reakcji ma to ważne znaczenie. Występujące centra kwasowe są dużo silniejsze niż w katalizatorach bezpostaciowych, co ma wpływ na przebieg reakcji.

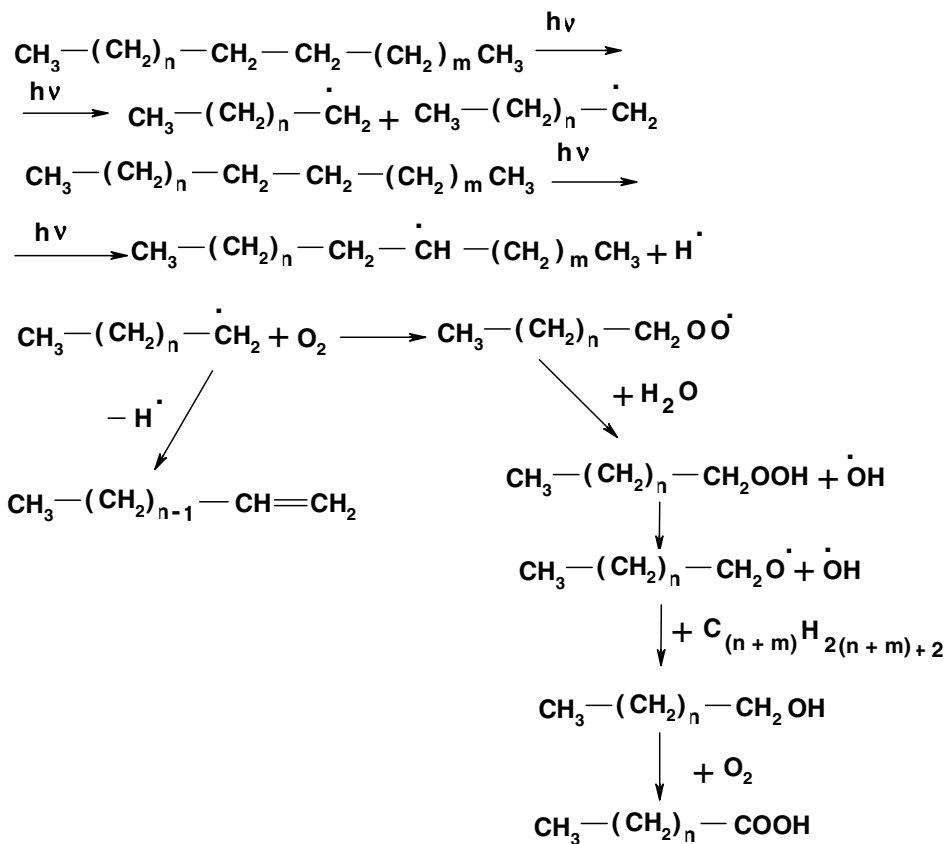
Wewnątrz zeolitów występuje silne pole elektrostatyczne, spowodowane rozmieszczeniem ładunków ujemnych głównie na jonach glinowych szkieletu oraz ładunków dodatnich na kationach. Przez zmianę stosunku Si do Al oraz przez wymianę kationów jedno- na wielowartościowe można zmienić rozkład ładunków, a przez to pole elektrostatycznych wewnątrz zeolitu. Lokalne pola elektrostatyczne mogą modyfikować moc poszczególnych centrów aktywnych oraz polaryzować wiązania w cząsteczce.

Zwiększenie odporności korozyjnej w wyniku dodatku zeolitów wynika z oddziaływania promieniowania gamma ze szkieletem przestrzennym zeolitów.

Zakres długości fal promieniowania gamma pokrywa się w przybliżeniu z wymiarami struktury sieci przestrzennej zeolitów, tj. odległości między atomami tlenu i glinu, tlenu i krzemu, promieni jonowych sodu i glinu [15, 16].

W wyniku tych oddziaływań następują takie zjawiska jak: ugięcie fal, rozpraszanie fal, absorpcja itp. Zjawiska te powodują przekształcenie promieniowania gamma na energię cieplną, która jest rozpraszana wewnątrz komór zeolitów. Może nastąpić również wygaszanie fali, w wyniku silnego oddziaływania

poła elektrostatycznego istniejącego w komorach zeolitów. Efekty te zmniejszają oddziaływania promieniowania gamma na destrukcję składników smarów ochronnych, np. oleje smarne (węglowodory alifatyczne powyżej 20°C) i inne składniki pomocnicze. Mniejsza odporność korozyjna smaru ochronnego bez dodatku zeolitów wynika stąd, że energia promieniowania gamma absorbowana bezpośrednio na składnikach smarów, głównie węglowodorów, powoduje ich rozpad z utworzeniem rodników karbojonów według reakcji:



Końcowym efektem zachodzących reakcji jest powstawanie związków o mniejszej masie cząsteczkowej z grupami funkcyjnymi takimi jak: $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ i inne. Na obecność tych grup wskazuje zwiększona liczba kwasowa smaru obserwowana w przeprowadzonych eksperymentach. Również badania spektroskopowe smarów po starzeniu, podane w literaturze, potwierdziły obecność tych grup [19].

Silne właściwości sorpcyjne zeolitów powodują wchłanianie do komór składników smaru [15, 16]. Powstałe rodniki węglowodorów, w wyniku oddzia-

ływania promieniowania gamma, są adsorbowane do wnętrza komórek. Są przez to stabilizowane na kationach oraz przez pole elektrostatyczne, w wyniku czego stają się nieaktywne. Powoduje to większą odporność na utlenianie i na działanie promieniowania radioaktywnego [9, 13].

4. Wnioski

1. Odporność korozyjna smaru ochronnego typu Akorin na dawkę promieniowania gamma wynosi w granicach 0,6–0,75 MGy.
2. Dodatek zeolitu NaY w ilości 10% zwiększa odporność korozyjną na dawkę promieniowania o około 50%.
3. Dodatek zeolitu NaY-20.Al do smaru w ilości 10% zwiększa odporność korozyjną na dawkę promieniowania o około 60%.
4. Zwiększanie stężenia zeolitu. NaY z 4% do 10% w smarze powoduje stopniowy, ale nie proporcjonalny do tego stężenia wzrost odporności korozyjnej. Zwiększanie dodatku zeolitu powyżej 10% wydaje się niecelowe.
5. Ze względów technologicznych do zabezpieczenia obrobionych skrawaniem elementów obudów przepustów reaktorów jądrowych użyto smaru z dodatkiem zeolitu NaY w ilości 10%.

Bibliografia

1. Maruszewski P.: Zabezpieczenie przed promieniowaniem i korozją obudów przepustów w reaktorach jądrowych. *Inżynieria Powierzchni*, 3, 2005.
2. ZN-82 [M P Ch i L], NP. – 159 (norma – smar Acorin N).
3. WTWiO Urządzeń jądrowych reaktorów energetycznych.
4. Czarny R.: Smary plastyczne. WNT, Warszawa 2003 (4).
5. Hryniewicz A.Z.: Człowiek i promieniowanie jonizujące, PWN, Warszawa 2002.
6. Nalewajski R.F.: Podstawy i metody chemii kwantowej. PWN, Warszawa 2002.
7. Katalog produktów naftowych ZPRiP. „PETROCHEMIA” Kraków 1980.
8. Katalog produktów naftowych ORLEN OIL dla przemysłu, 2003. www.orlenoil.pl
9. Raşeev S.D.: Procesy rozkładowe w przeróbce ropy naftowej, WNT, Warszawa 1977. s. 402.
10. PN-85/C- 04093 (przetwory naftowe – badania działania korodującego).
11. PN-85/C- 04066 (smary – oznaczanie liczby kwasowej).
12. Lisieski W.: Praktyczna spektrometria promieniowania gamma w badaniach technicznych. WNT, Warszawa 1975.
13. Kajdas. Cz.: Chemia i fizykochemia ropy naftowej. WNT, Warszawa, s. 201, 1979.

14. Czarny R.: Wpływ wypełniaczy w smarach plastycznych na właściwości reologiczne tych smarów, *Tribologia*, 1999/6.
15. Romanowski W.: Metoda lokalizacji jonu w zeolitach na podstawie ich podatności magnetycznej, *Materiały z Konferencji pt. Zeolity syntetyczne i ich zastosowanie w katalizie*, Szklarska Poręba, maj 1974.
16. Miecznikowaki A.: Nowsze osiągnięcia w rentgenografii zeolitów, *Materiały z Konferencji pt. Zeolity syntetyczne i ich zastosowanie w katalizie*, Szklarska Poręba, maj 1974.
17. http://pin.atr.bydgoszcz.pl/i_katalog.aspx?iNormy=18002&strona=109 (19.05.2005).
18. <http://www.ere.com.pl/zeolity.htm> (19.05. 2005).
19. Szczerek M., Wiśniewski M.: *Tribologia i trybotechnika*. PTT, ITeE, Radom, 2000.
20. PN-79/C-04011 (smary – oznaczanie lepkości).

Recenzent:
Andrzej KULCZYCKI

An effect of zeolite addition on radioresistance of the corrosion preventing grease

Summary

Radioresistance testes of the effects zeolite addition on corrosion preventing grease were made. It was observed that 10% zeolite addition provokes an increase of radioresistance of the corrosion preventing grease about 50%.

This zeolite modified grease were used for corrosion prevention of the housing cutting elements of nuclear reactors.