

Piotr MARUSZEWSKI
Politechnika Radomska

WPŁYW ZEOLITÓW CEROWYCH (CeNaY) NA ODPORNOŚĆ RADIACYJNĄ SMARÓW OCHRONNYCH

Słowa kluczowe

Zeolity cerowe, smary ochronne, odporność radiacyjna, promieniowanie radiacyjne gamma.

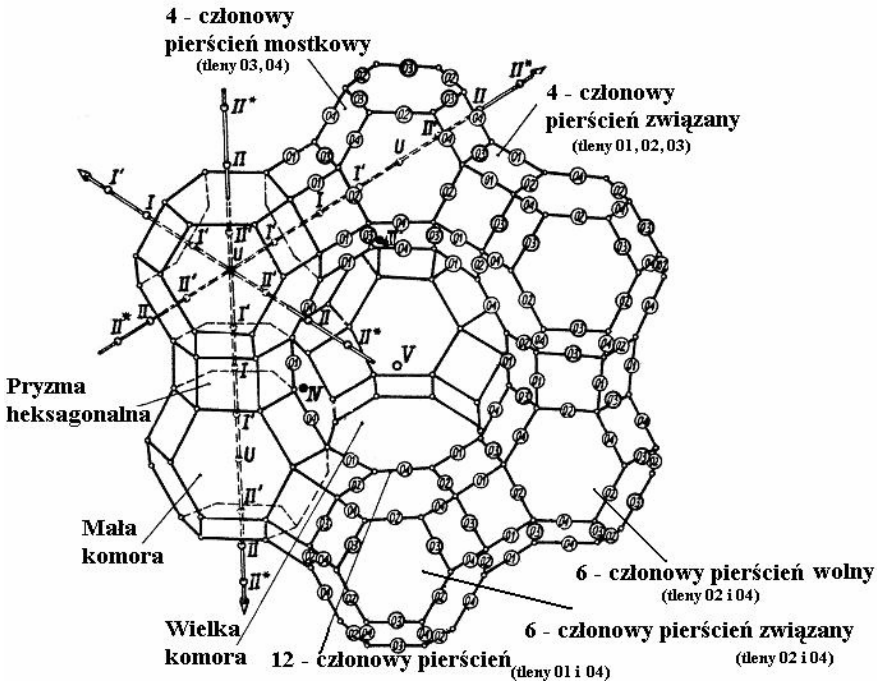
Streszczenie

Przeprowadzono badania odporności smarów ochronnych typu Akorin z dodatkiem zeolitów cerowych na działanie promieniowania radiacyjnego gamma. Jako dodatków użyto zeolitu CeNaY o stopniach wymiany Na^+ na Ce^{3+} w granicach 10–67%. Stwierdzono, że ze wzrostem stopnia wymiany Na^+ na Ce^{3+} zwiększa się odporność radiacyjna. Praktycznie optymalną odporność uzyskano przy stopniu wymiany 40–50%.

1. Wprowadzenie

Smary ochronne stosowane do zabezpieczenia niektórych elementów konstrukcyjnych w reaktorach jądrowych, aparaturze rentgenowskiej narażone są na destrukcyjne działanie promieniowania radiacyjnego o dużej energii [2, 10, 14]. Aby nadać smarom odpowiednią odporność należy stosować dodatki pochłaniające, rozpraszające promieniowanie radiacyjne [3, 8]. Jednym z nich są zeolity typu fojazytu NaY [6, 9]. Związki te charakteryzują się szkieletową budową przestrzenną i specyficznymi właściwościami, między innymi: zdolnością do wymiany kationów Na^+ na inne [1]. Można więc w szerokim zakresie modyfikować ich właściwości. W niniejszej pracy zdecydowano się wprowadzić kationy pierwiastków z grupy lantanowców. A to z uwagi na ich duży promień jono-

wy, strukturę elektronową podatną na pochłanianie promieniowania, w wyniku przejść między poszczególnymi poziomami energetycznymi elektronów. Miejsca zajmowane przez wprowadzane kationy w strukturze zeolitu przedstawia poniższy rys. 1.



Rys. 1. Struktura szkieletowa zeolitów X, Y

Dla przejrzystości rysunku 1 zaznaczono tylko część atomów tlenowych i pozycji kationów wymiany jonowej. Cztery osie obrotowe trójrotne powinny przechodzić przez każdą małą komorę i przecinać się w pozycji U. Oś czwarta prostopadła w punkcie U do płaszczyzny rysunku nie jest narysowana. Pozycje I, I', II, II', III, III', V, U – oznaczają położenie kationów, które mogą ulegać wymianie na inne kationy. Ich obecność decyduje o właściwościach zeolitów, tzn.: o mocy pola elektrostatycznego, właściwościach adsorpcyjnych, katalitycznych i innych.

W strukturze przestrzennej zeolitu wyróżnia się trzy podstawowe elementy:

- komorę wielką,
- komorę małą,
- pryzmę heksagonalną.

Elementy te różnią się kształtem i wielkością. Kationy położone w tych komorach (jak zaznaczono na rys. 1) charakteryzują się różną zdolnością do

wymiany. Najłatwiej ulegają wymianie kationy położone w komorze wielkiej, trudniej w komorze małej, a najtrudniej w pryzmie heksagonalnej.

Eksperymentalny proces wymiany potwierdza tę hipotezę. Na początku procesu reakcja wymiany kationów Na^+ na inne zachodzi łatwo, a ze wzrostem ilości wprowadzonego innego kationu reakcja przebiega coraz trudniej szczególnie po przekroczeniu około 50% wymiany. Wynika to z faktu, że w pierwszej kolejności wprowadzane kationy zajmują miejsca w komorze wielkiej, a po jej wypełnieniu w komorze małej. Na końcu rozmieszczają się w pryzmie heksagonalnej.

2. Przeprowadzone eksperymenty

Eksperymenty przeprowadzono z użyciem:

- zeolitów NaY o stopniu wymiany z cerem w ilościach 10, 20, 30, 40, 50, 60, 67% i oznaczonych odpowiednio jako zeolity:
 - CeNaY – 10,
 - CaNaY – 20,
 - CeNaY – 30,
 - CeNaY – 40,
 - CeNaY – 50,
 - CeNaY – 60,
 - CeNaY – 67.
- smaru ochronnego typu Akorin N.

Proces wymiany kationów prowadzono w reakcji zeolitu NaY z roztworem azotanu ceru [4].

Następnie przygotowano próbki przez zmieszanie smaru tak przygotowanych zeolitów w ilości 4%. Następnie po dokładnej homogenizacji poddawano naświetlaniu ^{60}Co w bombie kobaltowej [2, 14].

Po napromieniowaniu dokonywano zgodnie z normami pomiarów odporności korozyjnej, oznaczano liczbę kwasową i lepkość [5, 11–13]. Porównywano zmiany tych właściwości z próbkami wzorcowymi, jak też z ilością wprowadzonego ceru do zeolitu i wielkością dawki promieniowania.

Wyniki eksperymentów przedstawiono w tabelach 1–9.

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 (wzorcowa próbka)	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 zeolitu CeNaY – 10 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	0,067	36,1
2	0,4	1a	0,151	35,5
3	0,6	1b	0,292	35,0
4	0,8	1b – 2a	0,759	34,1
5	1,0	2b	1,3648	33,2
6	1,2	2b – 3a	1,773	31,3

Tabela 3. Zmiany właściwości smaru z dodatkiem zeolitu CeNaY – 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	0,071	36,2
2	0,4	1a	0,138	35,3,
3	0,6	1a – 1b	0,259	35,1
4	0,8	1b – 2a	0,526	34,4
5	1,0	2a	1,207	33,1
6	1,2	2b	1,612	32,4

Tabela 4. Zmiany właściwości smaru z dodatkiem zeolitu CeNaY – 30 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	0,073	36,6
2	0,4	1a	0,131	36,4
3	0,6	1a	0,228	36,0
4	0,8	1a – 1b	0,504	35,5
5	1,0	1b – 2a	0,937	35,3
6	1,2	1b – 2a	1,480	34,9

Tabela 5. Zmiany właściwości smarów z dodatkiem zeolitu CeNaY – 40 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	0,563	37,0
5	1,0	1a – 1b	1,070	36,2
6	1,2	2a	1,470	35,3

Tabela 6. Zmiany właściwości smarów z dodatkiem zeolitu CeNaY – 50 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	0,064	36,8
2	0,4	1a	0,107	36,6
3	0,6	1b	0,203	36,2
4	0,8	1b – 2a	0,421	36,2
5	1,0	2b	0,772	35,0
6	1,2	2b	1,013	35,2

Tabela 7. Zmiany właściwości smarów z dodatkiem zeolitu CeNaY – 60 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	0,061	36,1
2	0,4	1a	0,094	35,7
3	0,6	1a – 1b	0,187	35,5
4	0,8	1b – 2a	0,393	35,0
5	1,0	2a	0,727	34,8
6	1,2	2b	0,971	34,3

Tabela 8. Zmiany właściwości smarów z dodatkiem zeolitu CeNaY – 67 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	0,062	35,6
2	0,4	1a	0,092	35,3
3	0,6	1a	0,181	35,1
4	0,8	1b	0,390	34,9
5	1,0	1b – 2a	0,706	34,2
6	1,2	2a	0,949	34,0

Tabela 9. Porównanie zmian właściwości smaru w zależności od ilości wprowadzonego ceru przy dawce promieniowania 1,2 MGy

Lp.	Zeolit cerowy	Odporność korozyjna (wg normy)	Liczba kwasowa LK [mg KOH/g]	Lepkość kinematyczna [mm ² /s]
1	CeNaY – 10	2b – 3a	1,723	31,3
2	CeNaY – 20	2b	1,612,	31,4
3	CeNaY – 30	1b – 2a	1,480	34,9
4	CeNaY – 40	2a	1,209	35,0
5	CeNaY – 50	2b	1,013	35,2
6	CeNaY – 60	2a	0,971	34,3
7	CeNaY – 67	2a	0,949	34,0

3. Analiza i interpretacja wyników

Eksperymenty prowadzono z dodatkiem 4% zeolitów typu CeNaY 10–67 do smaru aplikując jednocześnie dawki promieniowania w zakresie 0,4–1,2 MGy dla każdej próbki.

- 3.1. W przypadku próbek wzorcowych, tzn. bez dodatku zeolitów, stopień korozji zwiększał się od 1a do około 4a określony normą [11].
 - Liczba kwasowa (LK) zwiększała się wraz ze wzrostem dawki promieniowania od 0,05 do 1,95 mg KOH/g.
 - Lepkość kinematyczna natomiast zmniejszała się z 34,7 do 29 mm²/s.
- 3.2. Dodatek zeolitów CeNaY – 10, CeNaY – 20 zmniejsza stopień, korozji do wartości 2b wg normy [11].
 - Zmniejsza liczbę kwasową do wartości 1,612 mg KOH/g.
 - Lepkość kinematyczna zmniejsza się do 31,4 mm²/s.
- 3.3. Dodatek zeolitów CeNaY – 30, CeNaY – 40 zwiększa odporność korozyjną w zakresie 1b–2a:
 - Liczba kwasowa zmniejsza się do wartości 1,209 mg KOH/g.
 - Lepkość kinematyczna wynosi 35,2 mm²/s.
- 3.4. Dodatek zeolitów CeNaY – 50 powoduje:
 - Zwiększenie odporności korozyjnej do wartości 2b, zmniejszenie liczby kwasowej do wartości 1,013 mg KOH/g.
 - Lepkość wynosi około 35,0 mm²/s.
- 3.5. Dodatek zeolitów CeNaY – 60 i 67 powoduje już znacznie mniejszy postęp w poprawie właściwości korozyjnych i odpornościowych.

Podsumowując należy stwierdzić, że największy postęp w poprawie odporności na promieniowanie obserwuje się przy wprowadzeniu ceru do zeolitu NaY w ilości 30–50%. Zjawisko to można tłumaczyć następująco. W pierwszej kolejności następuje wymiana kationów sodowych na cerowe w komorze wielkiej (średnica 1,2 nm) [1, 7]. W tej stosunkowo dużej przestrzeni istnieje największa podatność na oddziaływanie promieniowania i jego absorpcję, ponieważ kationy ceru są stosunkowo najmniej ekranowane (osłaniane) przez atomy glinu, krzemu i tlenu tworzących szkielet przestrzenny zeolitu. W miarę zwiększania stopnia wymiany Na⁺ na Ce³⁺ kationy ceru zajmują miejsca w komorze małej o znacznie mniejszej średnicy (0,8 nm), a więc ekranowanie ceru się zwiększa. Wpływa to również na strukturę zewnętrznej powłoki elektronowej atomów ceru i wytworzenie pola elektrostatycznego. Oddziaływanie ceru jeszcze jest mniejsze w przypadku zajęcia miejsca w pryzmie heksagonalnej najmniejszej i najtrudniej dostępnej do wprowadzenia innych kationów.

Wnioski

1. Dodatek zeolitów cerowych w ilości 4% do smarów ochronnych poprawia odporność na promieniowanie radiacyjne.

2. Ze wzrostem stopnia wymiany jonów Na^+ na Ce^{3+} w zeolitach NaY obserwuje się wzrost odporności na promieniowanie.
3. Praktyczną optymalną odporność uzyskuje się przy wprowadzeniu 40–50% ceru do zeolitu NaY.
4. Zwiększanie ilości ceru powyżej 50% jest niecelowe, ponieważ uzyskane efekty odpornościowe nie równoważą kosztów procesu wymiany jonów sodowych na cerowe.

Bibliografia

1. Breck D.W.: Zeolite Molecular Sieves, 5/1974.
2. Broszkiewicz R.: Dynamiczne metody dozymetrii promieniowania jonizującego, WNT, Warszawa, 1971.
3. Czarny R.: Wpływ wypełniaczy w smarach plastycznych na właściwości reologiczne tych smarów, Tribologia, 6/1999.
4. Hoser H.: Praca badawcza Instytutu Chemii Organicznej PAN, Warszawa 1986.
5. http://pin.atr.bydgoszcz.pl/i_katalog.aspx?iNormy=18002&strona=109 (07.09.2006).
6. <http://www.ere.com.pl/zeolity.htm> (07.09.2006).
7. Jacobss P.A.: Carboniogenic activity of zeolites, Elsevier Scientific, Amsterdam 1977.
8. Maruszewski P.: Wpływ dodatków zeolitowych na odporność radiacyjną smarów ochronnych. Problemy Eksploatacji 1/2006.
9. Minachev – Proceeding, Szeged. Hungar, 5/1978.
10. Niewiadomski T.: O promieniowaniu jonizacyjnym popularnie, PZWL, Warszawa, 1991.
11. PN-85/C-04093 (przetwory naftowe – badanie działania korodującego).
12. PN-85/C-04066 (przetwory naftowe – oznaczanie liczby kwasowej).
13. PN-79/C-04011 (smary – oznaczanie lepkości).
14. Tolgyessy: Alfa, Beta, Gamma promieniowanie, WP, Warszawa 1984.

Recenzent:

Andrzej KULCZYCKI

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

Summary

Radioresistance testes of the cerium zeolite (CeNaY) addition on corrosion preventing addition on corrosion preventing grease were made. Cerium zeolite about grade exchange Na^+ on Ce^{3+} 10 – 67% were used. It was observed that in crease cerium quanting an zeolite provokes an increase of radioresistance.

