

# Zastosowanie spektrofotometrii FT-IR do oceny zmiany składu smaru plastycznego wskutek wymuszeń mechanicznych

Elżbieta SIWIEC, Ewa PAWELEC, Jarosław MOLENDĄ – Instytut Technologii Eksploatacji - PIB, Radom

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2011, 65, 7, 633-636

## Wstęp

Wzrost wymuszeń mechanicznych generowanych w węzłach tarcia sprawia, że zapewnienie ich niezawodnej eksploatacji wymaga stosowania środków smarowych zawierających w składzie dodatki uszlachetniające [1, 2]. W warunkach eksploatacji środek smarowy podlega działaniu szeregu czynników powodujących nieodwracalną zmianę jego składu i utratę właściwości funkcjonalnych [3, 4]. W związku z tym, istotnym zagadnieniem pozostaje dobór szybkiej metody badania składu chemicznego środka smarowego w warunkach eksploatacji. Ważnym kryterium doboru metody jest niewielka ilość substancji do analizy, możliwa do pobrania z węzła tarcia w czasie eksploatacji środka smarnego oraz również szybkość wykonania analizy, a więc krótki czas potrzebny do zdiagnozowania stanu (zmiany w składzie) badanego środka smarnego [5 ÷ 7].

Celem pracy było zbadanie możliwości zastosowania spektrofotometrii w podczerwieni do monitorowania zmiany składu chemicznego (zawartości dodatków smarnych, produktów oksydacji) w smarach plastycznych poddanych działaniu wymuszeń tribologicznych generowanych podczas testów tribologicznych.

## Przedmiot i metodyka badań

Objektami badań była modelowa kompozycja smaru plastycznego otrzymana na bazie oleju mineralnego bez dodatków (M-0) oraz kompozycje zawierające w składzie 1%, 3%, 6% i 10% dodatku RC, oparte go na organicznych związkach siarki.

Badania tribologiczne smarów przeprowadzono na aparacie 4-kułowym przy zachowaniu następujących warunków: prędkość obrotowa wrzeciona – 500 obr./min, obciążenie węzła tarcia – 40kG, czas testu – 60 min. Po zakończeniu testu demontowano węzeł tarcia, myto kulki w n-heksanie i za pomocą mikroskopu optycznego odczytywano wielkość średnicy śladu zużycia.

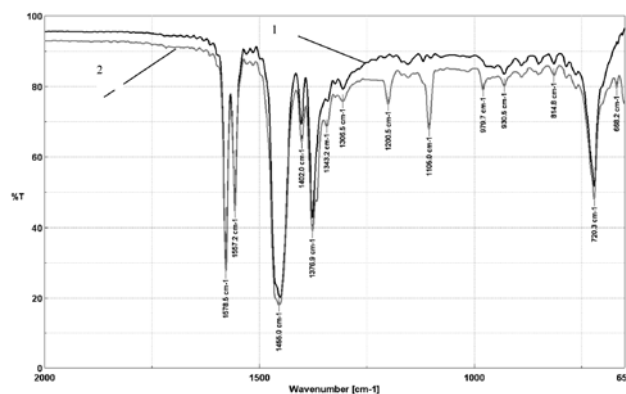
Do badania składu chemicznego smarów plastycznych zastosowano spektrofotometr FT-IR 6200 (firmy Jasco, Japonia). Widma IR uzyskiwano metodą odbiciową z wykorzystaniem kryształu diamentowego, zakres spektralny  $4000 \div 600 \text{ cm}^{-1}$ , rozdzielczość  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Badaniom spektralnym podlegały smary przed i po testach tribologicznych.

## Wyniki badań

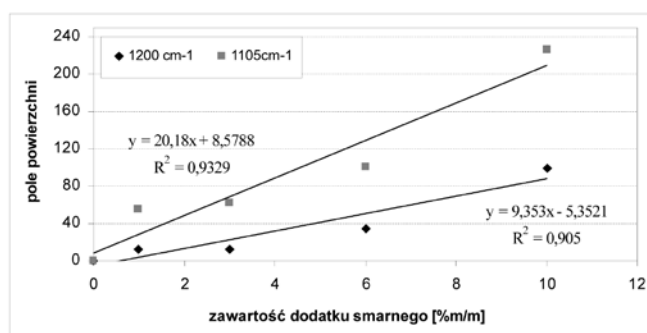
### Identyfikacja ubytku dodatków smarnych

W pierwszym etapie zidentyfikowano pasma charakterystyczne dla zastosowanego dodatku smarnego RC (rys. 1).

Na podstawie analizy widm stwierdzono, że pasmami pochodzącymi od dodatku są pasma z maksimum absorpcji przy  $1105 \text{ cm}^{-1}$  (drgania walencyjne C=S) i przy  $1200 \text{ cm}^{-1}$  (deformacyjne C-H w grupie  $-\text{S}-\text{CH}_3$ ). W celu sprawdzenia przydatności analitycznej wyżej wymienionych pasm, zbadano zależność pomiędzy zawartością dodatku w smarze a wartością absorpcji w wymienionych pasmach spektralnych. Dla wymienionych pasm obliczono, metodą całkowania, powierzchnię pola ograniczonego linią podstawową i krzywą absorpcji. Zależność pomiędzy polem powierzchni charakterystycznym dla dodatku RC, a jego zawartością w smarze plastycznym przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 1. Widma IR smaru M-0 (1) i M-10RC (2)

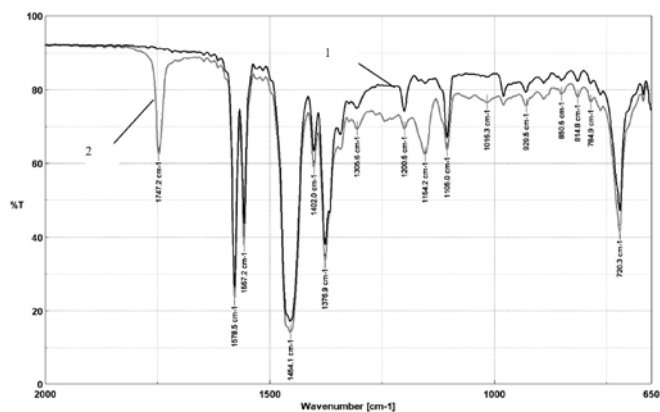


Rys. 2. Zależność pomiędzy polem powierzchni charakterystycznym dla dodatku RC a jego zawartością w smarze

Uzyskane wyniki poddano analizie statystycznej (za pomocą narzędzi matematycznych, dostępnych w arkuszu kalkulacyjnym Excel), wyznaczając funkcje krzywych regresji. Równanie funkcji przedstawione zostało łącznie z ich wykresem. Stwierdzono, że wyznaczone zależności funkcyjne charakteryzują się stosunkowo wysokimi współczynnikami determinacji liniowej ( $R^2 > 0,9$ ). Ta liniowa zależność absorpcji (wyrażona polem powierzchni pod pikiem) od stężenia dodatku jest zgodna z prawem Beera-Lamberta, zakładającym istnienie proporcjonalnej zależności pomiędzy polem powierzchni pod pikiem, charakterystycznym dla danego związku, a jego stężeniem w próbce.

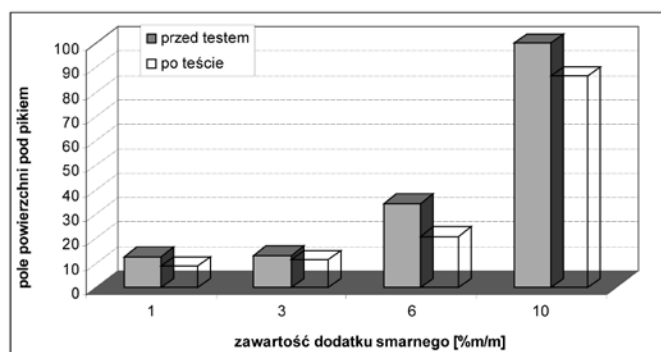
Opracowaną metodykę oznaczania zawartości dodatków uszlachetniających w modelowych kompozycjach smarowych, wykorzystano do badania zmian struktury chemicznej pod wpływem działania wymuszeń mechanicznych, zachodzących w badanych smarach podczas testów tribologicznych.

Z analizy widm kompozycji smarowych (przed wymuszeniami mechanicznymi i po) wynika, że następuje obniżenie intensywności pasm charakterystycznych dla dodatków (rys. 3). Stwierdzono także, że pasmo z maksimum przy  $1105 \text{ cm}^{-1}$  nie jest pasmem specyficznym, ponieważ leży w obszarze typowym dla tlenowych produktów utleniania (C-O), co powoduje, że jest ono przysłaniane przez pasma powstających produktów starzenia.



Rys. 3. Widma IR smaru z dodatkiem 3%RC; przed wymuszeniami (1) i po wymuszeniach mechanicznych (2)

Ilościowe zmiany zachodzące w paśmie charakterystycznym dla dodatku smarnego przedstawiono na rysunku 4. Zaprezentowano je jako pole powierzchni pod pikiem charakterystycznym dla dodatku RC, przed testem i po testach tribologicznych.



Rys. 4. Pole powierzchni pod pikiem w funkcji ilości dodatku dla smarów przed testami i po testach tribologicznych

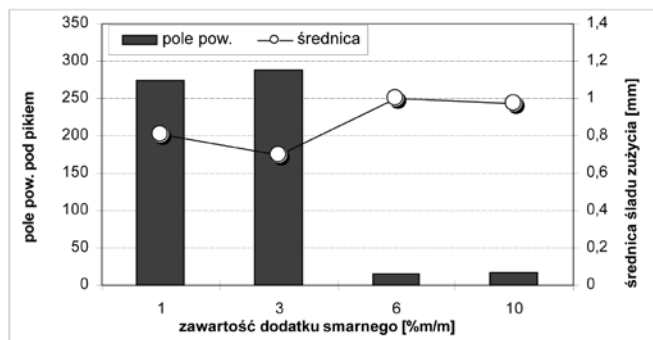
Z uzyskanych danych wynika, że we wszystkich przypadkach następuje obniżenie intensywności pasma z maksimum przy  $1200\text{ cm}^{-1}$ , największe – ok. 60% – dla smaru zawierającego 6% m/m dodatku smarnego. Najmniejsze zmiany zaobserwowano dla kompozycji smarowej zawierającej 3% dodatku.

### Identyfikacja produktów oksydacji

W widmach IR zarejestrowanych dla smarów po testach tribologicznych, zawierających 1% i 3% dodatku smarnego, pojawiają się pasma charakterystyczne dla tlenowych produktów utleniania ( $1747\text{ cm}^{-1}$ ), tym większe, im większa jest zawartość dodatku w smarze (rys. 3). Natomiast w przypadku widm smarów zawierających 6% i 10% m/m dodatku RC stwierdzono występowanie pasm o niskiej intensywności, niezależnej od stężenia dodatków. Pojawieniem się produktów utleniania można tłumaczyć dobre właściwości przeciwzużyciowe smarów, określone średnicą śladu zużycia, zawierających 1 i 3% m/m dodatku RC. Wzrost pola powierzchni pod pikiem charakterystycznym dla produktów oksydacji skutkuje zmniejszeniem średnicy śladu zużycia smarowanego wężła tarcia. Na rysunku 5 przedstawiono wykres zależności pomiędzy polem powierzchni pod pikiem charakterystycznym dla produktów oksydacji, a średnicą śladu zużycia w funkcji stężenia dodatków smarnych dla smarów po testach tribologicznych.

Przeprowadzone badania spektralne smarów po testach tribologicznych wykazały, że podczas wymuszeń mechanicznych część składników smaru ulega oksydacji, w wyniku której powstają związki tlenoorganiczne, tworzące na powierzchni metalu warstwę organiczną, przeciwdziałającą zużyciu smarowanego wężła tarcia.

Uzyskane wyniki wskazują, że skuteczność przeciwzużyciowa, określona wielkością średnicy śladu zużycia, nie jest tylko funkcją stężenia dodatków smarnych.



Rys. 5. Zależność pomiędzy polem powierzchni pod pikiem charakterystycznym dla produktów oksydacji, a średnicą śladu zużycia w funkcji stężenia dodatków smarnych

### Wnioski

Przeprowadzone badania wykazały, że spektrofotometria w podczerwieni jest skuteczną i szybką metodą oceny zmiany składu chemicznego smarów plastycznych w warunkach wymuszeń mechanicznych. Prostoliniowa zależność pomiędzy wartością pola powierzchni pod pikiem, charakterystycznym dla dodatku, a jego zawartością, może stanowić wiarygodną metodę monitoringu zmiany jego zawartości w warunkach eksploatacji. Zastosowana metoda pomiarowa pozwala na ocenę zarówno zmian ilościowych jak i jakościowych, zachodzących w strukturze smaru. Zatem może być stosowana do monitorowania zmiany zawartości kluczowych komponentów decydujących o czasie jego użytkowania.

### Literatura

1. Czarny R.: *Smary plastyczne*. WNT, Warszawa, 2004.
2. Podniało A.: *Paliwa, oleje i smary w ekologicznej eksploatacji*. WNT, Warszawa, 2002.
3. Pawelec E.: *Wpływ wymuszeń mechanicznych na kształtowanie właściwości fizykochemicznych smarów plastycznych*. *Tribologia* 2009, **6**, 87 – 98.
4. Siwiec E., Pawelec E.: *Identyfikacja produktów oksydacji oleju roślinnego za pomocą spektrofotometrii FTIR*. Rozdział w monografii pod redakcją prof. dr. hab. Z. Hubickiego, str. 351-354. UMCS Lublin, 2010.
5. Handke M. (red), Paluszkiwicz C. (red): *Metoda i techniki pomiarowe w spektroskopii oscylacyjnej*. Wyd. Akapit, Kraków, 1998.
6. Cygański A.: *Metody spektroskopowe w chemii analitycznej*. WNT, Warszawa, 1997.
7. Zieliński W. Rajcy A. (red.): *Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych*. WNT, Warszawa, 1995.

Dr inż. Elżbieta SIWIEC jest absolwentką Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej (1985). Doktorat na Wydziale Chemii Uniwersytetu Łódzkiego (2009). Od 1987 r. pracuje w Instytucie Technologii Eksploatacji – PIB w Radomiu. Głównym obszarem jej działalności zawodowej jest realizacja prac naukowo-badawczych, w obszarze nowych materiałów funkcjonalnych, stanowiących komponenty płynów eksploatacyjnych nowej generacji. Jest autorem lub współautorem ok. 50 artykułów w czasopiśmie naukowych.

Dr inż. Ewa PAWELEC – absolwentka Politechniki Radomskiej (1984). Doktorat w Wojskowym Instytucie Techniki Pancernej i Samochodowej w Sulejówku (1999) w zakresie budowy i eksploatacji maszyn, specjalność tribologia, z wyróżnieniem. Od 1987 r. pracuje w Instytucie Technologii Eksploatacji – PIB w Radomiu. Od 1999 r. Adiunkt w Zakładzie Technologii Proekologicznych w ITEe-PIB w Radomiu. Zajmuje się opracowaniem technologii otrzymywania i eksploatacji ekologicznych środków smarowych. Autorka i współautorka licznych publikacji naukowych wydanych w kraju i za granicą.

Dr inż. Jarosław MOLENDĄ jest absolwentem Wyższej Szkoły Inżynierskiej w Radomiu (1993). Stopień doktora nauk chemicznych uzyskał w 2000 r. na Wydziale Fizyki i Chemii Uniwersytetu Łódzkiego. Pracuje jako adiunkt w Instytucie Technologii Eksploatacji-PIB w Radomiu, kierując pracami Zakładu Technologii Proekologicznych. Jest autorem lub współautorem ponad 130 publikacji w periodykach naukowych. Specjalność – chemia organiczna i analityczna oraz technologia chemiczna.