

Marian Włodzimierz SUŁEK*, **Tomasz WASILEWSKI***,
Marta OGORZAŁEK*, **Anna BAŁ***, **Juliusz PERNAK****,
Filip WALKIEWICZ**

CHARAKTERYSTYKI TRIBOLOGICZNE CIECZY JONOWYCH ZAWIERAJĄCYCH KATION AMONIOWY

TRIBOLOGICAL CHARACTERISTICS OF IONIC LIQUIDS WITH AMMONIUM CATION

Słowa kluczowe:

ciecze jonowe, współczynnik tarcia, zużycie, zacieranie, zatarcie

Key-words:

Ionic liquids, friction coefficient, wear, scuffing, seizure

Streszczenie

W poszukiwaniu nowych aktywnych baz olejowych wskazano na ciecze jonowe, które występują w temperaturach „pokojowych” w stanie ciekłym. Mają one wiele interesujących właściwości, które mogą wpłynąć na niezawodność (właściwości przeciwzatarciowe) i trwałość (właściwości prze-

* Politechnika Radomska, Katedra Chemii, Zakład Chemii Fizycznej i Nieorganicznej, ul. Chrobrego 27, 26-600 Radom.

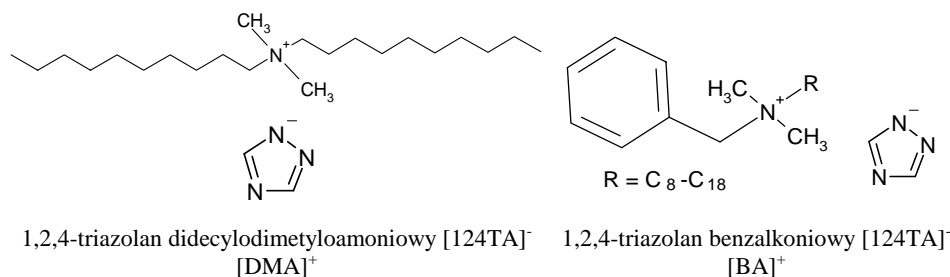
** Politechnika Poznańska, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zakład Technologii Chemicznej, pl. Skłodowskiej-Curie 2, 60-965 Poznań.

ciwżużyciowe) układów tribologicznych. Wykonano dwa rodzaje testów: zatarciowe z liniowym narostem obciążenia (T02) oraz przy stałym obciążeniu (T11) dla dwóch rodzajów cieczy jonowych 1,2,4-triazolanu didecylodimetyloamoniowego ([124TA][DMA]) i 1,2,4-triazolanu benzalkoniowego ([124TA][BA]) oraz oleju parafinowego, który stanowi ich medium odniesienia. Z uzyskanych rezultatów wynika, że ciecze jonowe jako bazy w większym stopniu wpływają na zdolność układu do przeciwdziałania zacieraniu niż na obniżenie oporów ruchu i zużycia.

WPROWADZENIE

Ważnym czynnikiem, wpływającym na odpowiednią eksploatację i niezawodność maszyn i urządzeń jest właściwy dobór substancji smarowej. W ostatnich latach obserwuje się trend poszukiwania takich baz i dodatków, które wykazują aktywność powierzchniową i tworzą uporządkowane struktury, zwłaszcza w fazie powierzchniowej [L. 1–9]. W literaturze światowej pojawiły się ostatnio prace poświęcone cieczom jonowym jako substancjom smarowym [L. 10–13]. Zainteresowanie to jest konsekwencją analizy właściwości tego rodzaju cieczy i założenia, że spełniają one wiele kryteriów, które są postulowane przy konstytuowaniu olejów smarowych. Ciecze jonowe, w odróżnieniu od tradycyjnych baz olejowych charakteryzują się: niepalnością, niską prężnością par, stabilnością termiczną w szerokim interwale temperatur, występowaniem w stanie ciekłym w szerokim zakresie temperatur, od ujemnych do ok. 400°C, właściwościami bakterio- i grzybobójczymi, zdolnością do rozpuszczania różnych związków, które mogą modyfikować właściwości tribologiczne cieczy jonowych. w warunkach podwyższonej temperatury i ciśnienia reagują chemicznie z materiałami par ciernych [L. 10–15]. Zastosowanie cieczy jonowych jako substancji smarowych w znacznym stopniu może ograniczyć stosowanie szeregu dodatków uszlachetniających. Istnieje szeroka gama związków, które mogą występować w postaci cieczy jonowych. Liczba możliwych syntez prowadzących do otrzymywania tych związków jest tak duża, że mogą być otrzymywane indywidua o z góry założonych właściwościach.

W niniejszej pracy podjęto próbę wykazania na drodze eksperymentalnej możliwości zastosowania cieczy jonowych jako potencjalnych substancji smarowych. Wytypowano dwie ciecze, będące solami amoniowymi. Wzory cieczy przedstawiono na **Rys. 1**.



Rys. 1. Wzory wykorzystywanych w badaniach cieczy jonowych

Fig. 1. Formulas of ionic liquids used for the tests

Ciecze jonowe syntezowano w Zakładzie Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej. Właściwości tribologiczne oceniano na podstawie testów prowadzonych w skojarzeniu materiałowym stal–stal. Wykorzystywano aparat czterokulowy i aparat o skojarzeniu typu kulka–tarcza. Uzyskane rezultaty odnoszono do modelowej substancji smarowej – oleju parafinowego.

CHARAKTERYSTYKI TRIBOLOGICZNE CIECZY JONOWYCH ZAWIERAJĄCYCH KATION AMONIOWY

Testy przy stałym obciążeniu

Skojarzenie kulka–tarcza (tester tribologiczny T-11)

Do badań wykorzystywano aparat T-11 produkcji ITeE Radom¹ [L. 2]. Elementy pary ciernej wykonane były ze stali łożyskowej chromowej. Chropowatość współpracujących elementów wynosiła $R_a = 0,16 \mu\text{m}$. Stosowano kulki o średnicy 6,35 mm oraz tarcze o średnicy 25 mm. Przed badaniami wszystkie kulki i tarcze zostały dokładnie oczyszczone chemicznie. Średnica skazy poszczególnych kulek określana była poprzez pomiar śladu zużycia w kierunku równoległym i prostopadłym do kierunku tarcia. Do pomiarów używano mikroskopu odbiciowego Polar, produkcji PZO – Warszawa (Polska). Czas biegu badawczego wynosił 900 s, obciążenie pary ciernej 50 N, a prędkość poślizgu 0,1 m/s. Na podstawie pomiaru siły tarcia obliczano współczynnik tarcia ze wzoru:

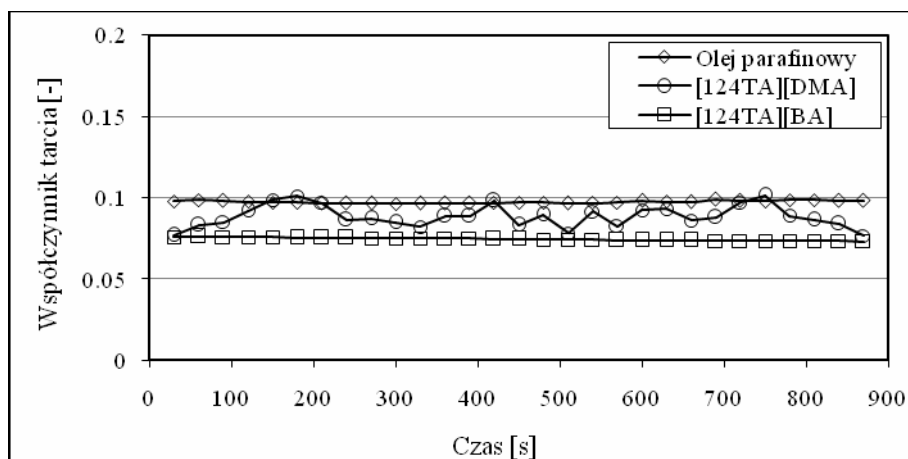
¹ Instytut Technologii Eksploatacji – PIB, Radom.

$$\mu = \frac{F_T}{P},$$

gdzie: F_T – siła tarcia [N], P – nacisk [N].

Na wykresie ilustrującym zmiany współczynnika tarcia w czasie (**Rys. 2**) poszczególne punkty są uśredniane po czasie, w przedziałach 30-sekundowych. W tabeli (**Tab. 1**) przedstawiono średnie wartości średnic skazy oraz wartości współczynników tarcia uśrednione z całego, 900-sekundowego testu, z trzech niezależnych serii pomiarowych. Do obliczenia granic przedziału ufności wartości średnich wykorzystano rozkład t-Studenta. Dla poziomu ufności 0,90 wyznaczono przedziały ufności, które stanowią błąd pomiarowy.

Przykładowe zależności współczynnika tarcia (μ) od czasu, uzyskane dla cieczy jonowych i oleju parafinowego, przedstawiono na **Rys. 2**.



Rys. 2. Przykładowe zależności współczynnika tarcia od czasu dla oleju parafinowego i cieczy jonowych (1,2,4-triazolanu didecyldimetyloamoniowego [124TA][DMA] i 1,2,4-triazolanu benzalkoniowego [124TA][BA])

Fig. 2. Examples of dependences of friction coefficient on time for paraffin oil and ionic liquids (Didecyldimethyloammonium 1,2,4-triazole [124TA][DMA] and Benzenalkonium 1,2,4-triazole [124TA][BA])

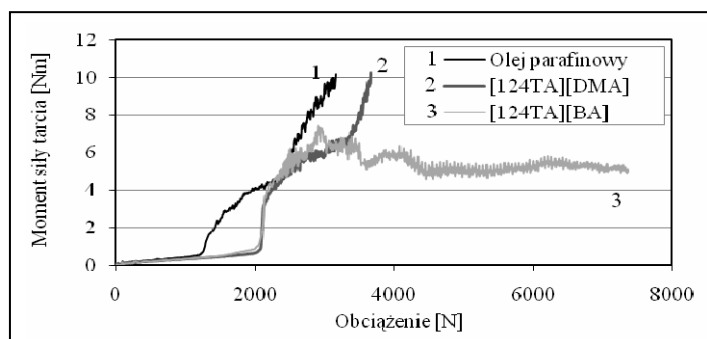
Wartości współczynnika tarcia (μ) w funkcji czasu dla oleju parafinowego praktycznie nie zmieniały się i pozostawały na poziomie 0,1. Zastosowanie cieczy jonowych wpłynęło na zmniejszenie oporów ruchu.

W przypadku cieczy oznaczonej symbolem [124TA][BA] uzyskano wartości μ 0,07. Dla cieczy oznaczonej symbolem [124TA][DMA] wartości μ wynosiły około 0,09, należy jednak zaznaczyć, że w przypadku wszystkich biegów badawczych obserwowano fluktuację współczynnika tarcia w zakresie 0,07 do 0,11. Średnice skazy kulek dla oleju i dwóch rodzajów cieczy były porównywalne w granicach błędów i wynosiły ok. 0,35 mm.

Testy przeciwwzatarciowe

Aparat czterokulowy (tester tribologiczny T-02)

Testy, na podstawie których oceniano właściwości przeciwwzatarciowe cieczy jonowych i oleju parafinowego, wykonano na aparacie czterokulowym produkcji Instytutu Technologii Eksploatacji w Radomiu (Polska), według metodyki podanej w literaturze [L. 15]. Stosowano kulki łożyskowe o średnicy 1/2", wykonane ze stali łożyskowej chromowej. Chropowatość powierzchni wynosiła $R_a = 0,032 \mu\text{m}$, twardość 60÷65 HRC. W trakcie pomiaru obciążenie wzrastało od wartości 0 N do 7200 N ze stałą szybkością zmian obciążenia 409 N/s i przy stałej prędkości obrotowej 500 rpm. Metodyka badań była prezentowana w literaturze [L. 16]. Na podstawie przeprowadzonej analizy zmian momentu siła tarcia (M_T) w funkcji obciążenia (P) (Rys. 3) określono wielkości charakteryzujące zatarcie P_t , P_{oz} i p_{oz} . Interpretacja tych wielkości była opisana w literaturze [L. 16], a wyznaczone wartości podano w Tabeli 2.



Rys. 3. Przykładowe zależności momentu siły tarcia od obciążenia dla oleju parafinowego i cieczy jonowych (1,2,4-triazolanu didecyldimetyloamoniowego [124TA][DMA] i 1,2,4-triazolanu benzalkoniowego [124TA][BA])

Fig. 3. Examples of dependences of friction torque on load for paraffin oil and ionic liquids (Didecyldimetyloammonium 1,2,4-triazole [124TA][DMA] and Benzalkonium 1,2,4-triazole [124TA][BA])

Obciążenie zacierające (P_t) charakteryzuje trwałości warstwy granicznej. Dla oleju parafinowego odnotowano wartości P_t około 1000 N. Ciecze jonowe ok. 2-krotnie wyższe. Obciążenie zatarcia (P_{oz}) dla oleju parafinowego wynosiło ok. 3000 N. Ciecz jonowa [124TA][DMA] uzyskała o około 20% wyższą wartość, a układ w obecności cieczy jonowej [124TA][BA] uległ zatarciu. Obciążenie zatarcia (P_{oz}) przyjęło maksymalną wartość 7200 N. Wyraźne różnice między olejem parafinowym a cieczami jonowymi odnotowano w przypadku granicznego obciążenia zatarcia (p_{oz}). Najniższą wartość wynoszącą 170 N/mm^2 uzyskano dla oleju parafinowego. Ciecze jonowe [124TA][DMA] i [124TA][BA] miały zdecydowanie wyższe wartości, odpowiednio 250 i 550 N/mm^2 .

PODSUMOWANIE

W pracy analizowano właściwości tribologiczne dwóch cieczy jonowych: 1,2,4-triazolanu didecyldimetyloamoniowego ([124TA][DMA]) i 1,2,4-triazolanu benzalkoniowego ([124TA][BA]). Uzyskane wyniki porównywano do tradycyjnej bazy – oleju parafinowego. Na podstawie badań tribologicznych stwierdzono, że wytypowane ciecze jonowe przy stałym obciążeniu 50N (T11) zmniejszają opory ruchu względem oleju parafinowego o około 10–30%. Nie odnotowano natomiast różnic w wielkości zużycia. Ciecze jonowe wykazują korzystne działanie przeciwzatarciowe. Wartości obciążenia zacierającego były dwukrotnie wyższe niż dla oleju parafinowego. Ciecz jonowa [124TA][BA] nie ulegała zatarciu. Otrzymane wyniki P_{oz} dla cieczy [124TA][DMA] były wyższe o około 20% od odnotowanego dla tradycyjnej bazy. Duże różnice widoczne były także w przypadku granicznego obciążenia zatarcia. Badane ciecze jonowe osiągały dwu- i trzykrotnie wyższe wartości względem oleju parafinowego.

Przedstawione badania stanowią przesłankę, że ciecze jonowe mają korzystne właściwości smarnościowe. W połączeniu z innymi właściwościami tych substancji można postulować, że ciecze jonowe mogą być dobrymi substancjami smarowymi dla skojarzeń materiałowych stal–stal.

Praca finansowana ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w latach 2008–2010 – Grant Nr N507 373535.

LITERATURA

1. Ratoi M., Spikes H.A.: Lubricating properties of aqueous surfactant solutions, *Tribology Transactions*, 42, 1999, 479–486.
2. Szczerek M., Tuszyński W.: A method for testing lubricants under conditions of scuffing. Part I. Presentation of the method, *TriboTest 2002*, 8(4), pp. 273–284.
3. Boschkova K., Kronberg B., Stalgren J.J.R., Persson K.: Ratoi-Salagean M: Lubrication in aqueous solutions using cationic surfactants – a study of static and dynamic forces, *Langmuir*, 18, (2002), 1680–1687.
4. Sułek M.W., Wasilewski T.: Antiseizure properties of aqueous solutions of compounds forming liquid crystalline structures, *Tribology Letters*, 18, 2005, 197–205.
5. Sułek M.W., Wasilewski T.: Tribological properties of aqueous solutions of alkyl polyglucosides, *Wear*, 260, 2006, 193–204.
6. Wasilewski T., Sułek M.W.: Paraffin oil solutions of the mixture of sorbitan monolaurate – ethoxylated sorbitan monolaurate as lubricants, *Wear*, 261 (2006), 230–234.
7. Sułek M.W., Wasilewski T.: Influence of critical micelle concentration (CMC) on tribological properties of aqueous solutions of alkyl polyglucosides, *Tribology Transaction*, 2009, 52, 2009, 12–20.
8. Sułek M.W.: Aqueous solutions of oxyethylated fatty alcohols as model lubricating substances, rozdział w książce pt. *Surfactants in Tribology*, Ed. G. Biresaw, K.L. Mittal, Wyd. CRC (Taylor & Francis), New York 2008, s. 325–353.
9. Wasilewski T.: Aqueous solutions of the mixtures of nonionic surfactants as modern ecological lubricants, rozdział w książce pt. *Surfactants in Tribology*, Ed. G. Biresaw, K.L. Mittal, wyd. CRC (Taylor & Francis), New York 2008, s. 355–388.
10. Bermúdez M.D., Jiménez A.E.: Surface interactions and tribochemical processes in Ionic Liquid lubrication of aluminium-steel contacts, *Int. J. Surface Science and Engineering*, vol. 1, No. 1, 2007.
11. XuQing Liu, Feng Zhou, YongMin Liang, WeiMin Liu: Tribological performance of phosphonium based ionic liquids for an aluminum-on-steel system and opinions on lubrication mechanism, *Wear* 261 (2006) 1174–1179.
12. Jiménez A.E., Bermúdez M.D., Carrion F.J., Martínez-Nicolas G.: Room temperature ionic liquids as lubricant additives in steel-aluminium contacts: Influence of sliding velocity, normal load and temperature, *Wear* 261 (2006) 347–359.
13. Zonggang Mu, Feng Zhou, Shuxiang Zhang, Yongmin Liang, Weimin Liu: Effect of the functional groups in ionic liquid molecules on the friction and

- wear behavior of aluminum alloy in lubricated aluminum-on-steel contact, *Tribology International* 38 (2005) 725–731.
14. Pernak J., Śmiglak M., Griffin S.T., Hough W.L., Wilson T.B., Pernak A., Zabielska-Matejuk J., Fojutowski A., Kita K. and Rogers R.D.: Long alkyl chain quaternary ammonium – based ionic liquids and potential applications, *Green Chem*: 2006, 8, 798–806.
 15. Pernak J.: Ciecze jonowe. Związki na miarę XXI wieku, *Przemysł Chemiczny*, 82/8–9, 2003, 521–524.
 16. Piekoszewski W., Szczerek M., Tuszyński W.: The action of lubricants under extreme pressure conditions in a modified, *Wear*, 249 (3–4), 188–193.

Recenzent:
Marian SZCZEREK

Summary

Ionic liquids which are liquids at room temperatures were chosen as new active base oils. They have lots of interesting properties which can affect in reliability and permanence of tribological systems. Two types of tests were carried out: automatic, continuous increasing of the load during the run (four-ball testing machine) and with constant load (ball – on – disc tester) for two types of ionic liquids 1,2,4-triazolan didecyldimethyloammonium ([124TA][DMA]) and 1,2,4-triazolan benzalkonium ([124TA][BA]). What is more paraffinic liquid was tested as a model base oil.

It can be stated that ionic liquids as base oils have better characteristics according to extreme pressure properties rather than lowering wear and motion resistance.