



## Wstępne badania właściwości smarnościowych i powierzchniowych wybranych cieczy jonowych

TOMASZ JAN KAŁDOŃSKI, MATEUSZ STAŃCZYK,  
ŁUKASZ GRYGLEWICZ, TADEUSZ KAŁDOŃSKI

Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Mechaniczny,  
Instytut Pojazdów Mechanicznych i Transportu, 00-908 Warszawa, ul. S. Kaliskiego 2,  
kaldonskit@wat.edu.pl, tkaldonski@wat.edu.pl

**Streszczenie.** W pracy omówiono wyniki badań właściwości powierzchniowych i smarnościowych pięciu cieczy jonowych w porównaniu do wysokiej jakości oleju przekładniowego Mobilube 1SHC 75W90 oraz dwóch olejów bazowych PAO-6 i SN-650.

**Słowa kluczowe:** tribologia, ciecze jonowe, smarowanie

### 1. Wstęp

Cieczami jonowymi nazywa się sole mające temperaturę topnienia poniżej 100°C [1]. Związki te składają się przeważnie z organicznego kationu i najczęściej z nieorganicznego anionu o słabej zdolności koordynacyjnej, przy czym jeden jon lub obydwaj mają dużą objętość. W cząsteczce cieczy jonowych występuje słabe oddziaływanie między jonami, co zmniejsza ich stopień upakowania.

Według wielu źródeł literaturowych [1-10] oprócz małej szkodliwości dla środowiska ciecze jonowe posiadają szereg unikatowych właściwości (nielotność, stabilność termiczną w szerokim zakresie wartości temperatury, stabilność chemiczną i elektrochemiczną, niską temperaturę topnienia, niepalność, mieszalność zarówno z wodą jak i rozpuszczalnikami organicznymi), które uzasadniają duże zainteresowanie nimi jako środkami smarującymi lub nawet dodatkami do baz olejowych, zarówno syntetycznych jak i mineralnych.

Z przeprowadzonych dotychczas badań [2-4, 7-10] wynika, że ciecze jonowe wykazują często lepsze właściwości tribologiczne niż obecnie używane oleje. Zbadane ciecze jonowe [2] wykazały blisko dwukrotnie większą wytrzymałość warstwy smarującej w temperaturze pokojowej oraz w podwyższonych temperaturach niż oleje syntetyczne stosowane m.in. w technice kosmicznej, tj. PFPE (oleje perfluoropolieteryowe) czy X-1P (tetrakis-(3-trifluorometylofenoksy)-bis(4-fluoro-fenoksy)-cyklotrifozfazen) [2]. Co więcej wyniki przeprowadzonych testów [3] wykazały, iż badane ciecze jonowe generują mniejszy współczynnik tarcia niż pozostałe smary referencyjne. Również zużycie warstw ciernych smarowanych nowymi związkami było mniejsze niż w przypadku smarowania olejami bazowymi [2]. Jednak jak dotąd brak w literaturze informacji o spektakularnym, praktycznym zastosowaniu cieczy jonowej jako smaru lub dodatku do smaru jakiegokolwiek rzeczywistego węzła tribologicznego.

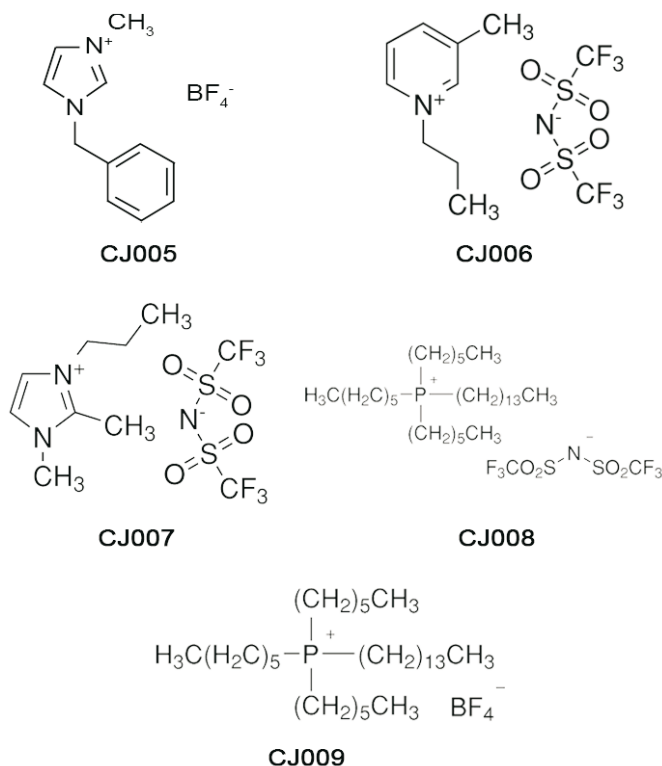
W obecnej pracy, kontynuując wcześniej przeprowadzone przez autorów badania [7] w ramach realizowanego projektu rozwojowego Nr 0R00002904 finansowanego przez MNiSzW w latach 2007-2011, dokonano analizy właściwości smarnościovych i powierzchniowych pięciu kolejnych cieczy jonowych dotychczas nigdy nieocenianych pod kątem właściwości tribologicznych, w porównaniu do wysokiej jakości oleju przekładniowego oraz dwóch olejów bazowych. Celem tych badań jest poszukiwanie cieczy jonowych o najlepszych właściwościach przeciwozużyciowych i przeciwzatarciowych, w korelacji do ich właściwości powierzchniowo-energetycznych i lepkościowo-temperaturowych, przydatnych jako smary do nasączania porowatych łożysk ślizgowych, spiekanych z proszków żelaza [18-20].

## 2. Zakres i metodyka badań

### 2.1. Obiekty badań

Obiektami badań było pięć cieczy jonowych zakupionych wcześniej w firmie Sigma-Aldrich, tj.: 1) tetrafluoroboran 1-benzylo-3-metyloimidazolowy (CJ005); 2) bis(trifluorometylosulfonylo)imid 3-metylo-1-propylopirydynowy (CJ006); 3) bis(trifluorometylosulfonylo)imid 1,2-dimetylo-3-propyloimidazolowy (CJ007); 4) bis(trifluorometylosulfonylo)amid triheksyloctetradecylofosfonowy (CJ008); 5) tetrafluoroboran triheksyloctetradecylofosfonowy (CJ009). Wzory strukturalne tych związków zostały przedstawione na rysunku 1. Jednym z podstawowych kryteriów wyboru tych cieczy była ich niemieszalność z wodą i równoczesna dobra mieszalność z podstawowymi substancjami organicznymi (węglowodorami). Starano się również wybrać ciecze o zróżnicowanej wartości lepkości, gęstości i temperatury topnienia. Kierowano się informacjami podanymi przez producenta (SIGMA-ALDRICH), które w kolejnych badaniach zweryfikowano. Temperatury

topnienia badanych cieczy jonowych wynoszą odpowiednio: 77°C, 0°C, 15°C, -50°C, 17°C.



Rys. 1. Wzory strukturalne badanych cieczy jonowych

Do porównania użyto, podobnie jak w pracy [16], dwóch organicznych baz olejowych pochodzących z rafinerii, syntetyczny olej bazowy PAO-6 i mineralny olej bazowy SN-650, oraz wysokiej klasy olej przekładniowy Mobilube 1SHC 75W-90 spełniający wymagania klasyfikacji API MT-1/GL-5/GL-4. Zakres badań był taki sam jak w pracy [16], dotyczącej syntetycznych olejów perfluoropolieteryowych.

## 2.2. Metodyka badawcza

### 2.2.1. Pomiar gęstości, napięcia powierzchniowego i kąta zwilżania

Pomiary gęstości, napięcia powierzchniowego oraz kąta zwilżania zostały wykonane tensometrem KSV Sigma 701 (wyprodukowanym w Finlandii) zgodnie z instrukcją aparatu [11], w temperaturach 25°C, 40°C i 100°C. Pomiar gęstości

zrealizowano za pomocą zglębniaka, czyli szklanej kulki o znanej objętości, zanurzanego na głębokość 12 mm w badanej cieczy. Pomiar powtórzono trzy razy dla każdej badanej temperatury. Przed każdym pomiarem kulka była myta w benzynie ekstrakcyjnej i acetonie technicznym. Pozostałe dwa parametry zostały wyznaczone przy użyciu platynowej płytki Wilhelmięgo, o znanych wymiarach (grubość: 0,1 mm, szerokość 19,6 mm), jako zglębniaka zanurzanego na głębokość 6 mm z prędkością 0,1 mm/s. Wyniki napięcia powierzchniowego są średnią 1 cyklu pomiarowego składającego się z dziesięciu zanurzeń. Do analizy zwilżalności korzystano z maksymalnej wartości postępowego kąta zwilżania, który został uzyskany z wygenerowanych danych w trakcie zanurzania zglębniaka w badanej próbce. Szczegółową metodykę opisano w [16]. Przed każdym pomiarem napięcia powierzchniowego i kąta zwilżania płytka Wilhelmięgo była opalana płomieniem gazowym, w celu usunięcia wszelkich zanieczyszczeń. Temperatury pomiarowe zostały uzyskane przy pomocy cyrkulatora Julabo F-12 połączonego z tensometrem KSV Sigma 701. Stanowisko badawcze przedstawiono na rysunku 2.



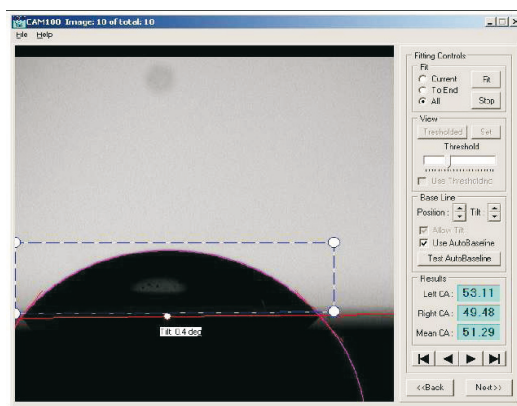
Rys. 2. Stanowisko do badań gęstości, napięcia powierzchniowego i kąta zwilżania

### 2.2.2. Pomiar statycznego kąta zwilżania

Statyczny kąt zwilżania został wyznaczony na automacie KSV CAM 100 zgodnie z instrukcją aparatu [12] w temperaturach 25°C, 40°C i 60°C metodą oceny kształtu kropli z równania Younga-Laplace'a. Stanowisko badawcze zostało przedstawione na rysunku 3. Badany związek był wkraplany na płytkę wykonaną ze stali narzędziowej, gatunku NC4 ( $R_a = 0,01-0,02 \mu\text{m}$ ). Na rysunku 4 pokazano obraz programu do wyznaczania kąta zwilżania metodą oceny kształtu kropli leżącej na zwilżanej powierzchni. Podczas każdego pomiaru wykonano 15 zdjęć pomiarowych w odstępach 500 ms, a następnie obliczano średnią z otrzymanych wyników dla każdej klatki. Każdy pomiar wykonano trzykrotnie. Temperatury pomiarowe zostały uzyskane przy pomocy cyrkulatora Julabo F-12, podobnie jak w pracy [16].



Rys. 3. Stanowisko badawcze do badań statycznego kąta zwilżania

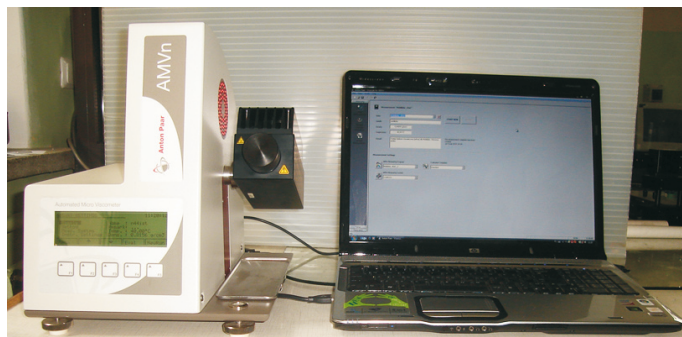


Rys. 4. Obraz programu do wyznaczania kąta zwilżania [12]

### 2.2.3. Pomiar lepkości dynamicznej i kinematycznej — obliczenie wskaźnika lepkości

Lepkość dynamiczna (zwana też absolutną) badanych związków została wyznaczona za pomocą mikrolepkościomierza AMVn wyprodukowanego przez firmę Anton Paar (Austria). Jest to lepkościomierz kulkowy Höpplera, w którym mierzony jest czas opadania kulki w przezroczystych i nieprzezroczystych cieczach. Zaletą tego aparatu jest realizowanie pomiarów z mikroobjętości cieczy (150  $\mu\text{L}$ ), co przy cenach niektórych cieczy jonowych nabiera szczególnego znaczenia. Pomiarzy przeprowadzono w temperaturach: 25°C, 40°C i 100°C. Na rysunku 5 zostało przedstawione stanowisko badawcze składające się z mikrolepkościomierza AMVn i komputera.

Każdy pomiar był przeprowadzany sześciokrotnie. Kąt nachylenia (15-90°) kapilary był dobierany do każdej próbki oraz temperatury tak, by czas opadania kulki stalowej, jeśli to było możliwe, zawierał się w przedziale od 10 do 30 sekund, zgodnie z zaleceniem producenta. Przed każdym pomiarem dokonano weryfikacji temperatury.



Rys. 5. Stanowisko badawcze do badań lepkości dynamicznej i kinematycznej

Wskaźnik lepkości cieczy jonowych i referencyjnych wyliczono, posługując się normą PN-ISO 2909 „Przetwory naftowe. Obliczanie wskaźnika lepkości na podstawie lepkości kinematycznej” [17].

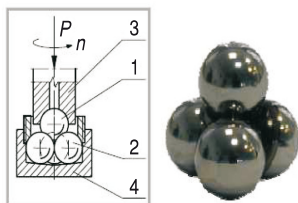
#### 2.2.4. Ocena właściwości smarnościowych

Badanie właściwości smarnościowych cieczy jonowych i olejów referencyjnych zostało przeprowadzone zgodnie z normą PN-76/C-04147 [13], na aparacie czterokulowym ITE T-02 (rys. 6), który przeznaczony jest do określania właściwości przeciwzużyciowych i przeciwzatarciowych olejów i smarów plastycznych. Stanowisko zostało wyposażone również w system pomiarowo-sterujący, w którego skład wchodzi: cyfrowy wzmacniacz pomiarowy, zestaw przetworników pomiarowych, komputer z zainstalowanym specjalnym programem pomiarowo-rejestrującym.



Rys. 6. Stanowisko badawcze do badań właściwości smarnościowych

Skojarzenie badawcze (rys. 7) składa się z trzech unieruchomionych w uchwycie (4) kulek (2), dociskanych zadaną siłą  $P$  do górnej kulki (1). Kulka (1) zamocowana jest we wrzecionie (3) obracającym się z zadaną prędkością  $n$ . Kulki wykonane są ze stali łożyskowej ŁH-15 w „0” klasie o średnicy 12,7 mm i tolerancji selekcyjnej 0,8 mm, o twardości 62-65 HRC [13].



Rys. 7. Schemat skojarzenia badawczego [14]

Wyznaczone zostały trzy parametry: dwa normatywne tj. obciążenie zacierające ( $P_t$ ) i graniczne obciążenie zużycia ( $G_{oz}$ ) według [13], oraz dodatkowo naciski jednostkowe po zatarciu ( $p_{oz}$ ) osiągnięte po pełnych biegach płynnego obciążenia, aż do uzyskania maksymalnego dopuszczalnego obciążenia węzła tarcia, przy którym aparat automatycznie się wyłączał [16]. Pierwszy parametr ( $P_t$ ) charakteryzował właściwości przeciwwzrostowe, a drugi ( $G_{oz}$ ) właściwości przeciwwzużyciowe. Parametr ( $p_{oz}$ ) pozwala na obserwację zachowania się smarów po okresie zacierania przy narastającym nadal obciążeniu oraz na identyfikację odpowiednich wartości zużycia.

Naciski powierzchniowe ( $p_{oz}$ ) zostały wyznaczone przy obciążeniu narastającym 409 N/s, tj. 490,5 daN (500 kG) na każde 100 obrotów górnej kulki. Silnik aparatu obracał się z prędkością 500 obr/min. Po przejściu przez obciążnik całej długości dźwigni aparatu, uzyskując obciążenie  $P_{oz} = \text{const}$  we wszystkich próbach, silnik aparatu wyłączał się automatycznie. Parametr ( $p_{oz}$ ) wyznaczono ze wzoru:

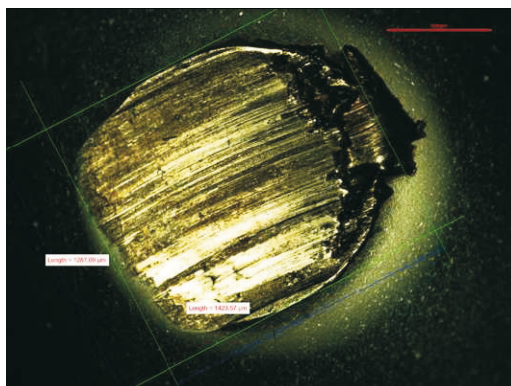
$$p_{oz} = 0,52 \frac{P_{oz}}{d_{sr}^2}, \quad (1)$$

gdzie:  $P_{oz}$  — obciążenie po upływie 18,05 s (738,25 daN);  
 0,52 — współczynnik uwzględniający rozkład sił w węźle tarcia (czworościan foremny);  
 $d_{sr}$  — średnia średnica skaz na powierzchni dolnych kulek [mm],  
 obliczona ze wzoru:

$$d_{sr} = \sum \frac{d}{6}, \quad (2)$$

gdzie:  $d$  — zmierzone średnice.

Pomiar średnic śladów zużycia na dolnych kulkach został przeprowadzony na mikroskopie Nikon Eclipse LV 100. Wyniki zaokrąglono do 0,01 mm, zgodnie z wymaganiami normy [13]. Na rysunku 8 pokazano okno oprogramowania przy wyznaczaniu średnic skaz zużycia.



Rys. 8. Okno oprogramowania przy wyznaczaniu średnic skaz zużycia

### 3. Wyniki badań i analiz

#### 3.1. Gęstość

Wyniki pomiarów gęstości przedstawiono w tabeli 1. Nie dokonano pomiaru gęstości cieczy jonowej CJ005 w temperaturach 25°C i 40°C ze względu na jej temperaturę topnienia 77°C (w temperaturach niższych ciecz jest ciałem stałym) oraz pomiaru dla CJ008 w temperaturze 100°C, gdyż jest to temperatura wyższa od jej temperatury zapłonu, która wg informacji producenta (Solvay-Solexis) wynosi 52°C. Ciecz jonowa CJ009 w temperaturze 25°C, bliskiej jej temperatury topnienia (17°C), jest cieczą niejednorodną, co również uniemożliwiło prawidłowe wykonanie pomiaru gęstości w tej temperaturze.

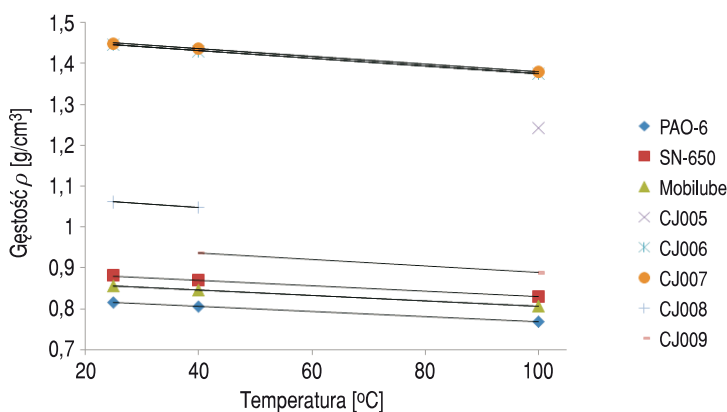
TABELA 1

Wyniki pomiarów gęstości

Parametr	Ciecze smarujące							
	PAO-6	SN-650	Mobilube	CJ005	CJ006	CJ007	CJ008	CJ009
Gęstość $\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]								
25°C	0,816	0,881	0,856	–	1,447	1,449	1,061	–
40°C	0,806	0,869	0,843	–	1,430	1,437	1,048	0,936
100°C	0,769	0,829	0,804	1,242	1,375	1,380	–	0,888



Uzyskane wyniki gęstości cieczy jonowych we wszystkich badanych temperaturach (25°C, 40°C, 100°C) są większe niż gęstości baz olejowych oraz oleju przekładniowego Mobilube 1 SHC 75W-90. Wartość gęstości cieczy jonowych w temperaturze 25°C waha się w przedziale 1,0-1,5 g/cm<sup>3</sup>. Wraz ze wzrostem temperatury gęstość każdego związku maleje liniowo, co zostało przedstawione na rysunku 9. Wartości gęstości układają się w następującej kolejności: CJ007>CJ006>CJ005>CJ008>CJ009>SN-650>Mobilube>PAO-6 (przy czym wartości dla cieczy jonowych CJ007 i CJ006 są bardzo zbliżone). Większe wartości dla cieczy jonowych są rezultatem budowy jonowej tych związków.

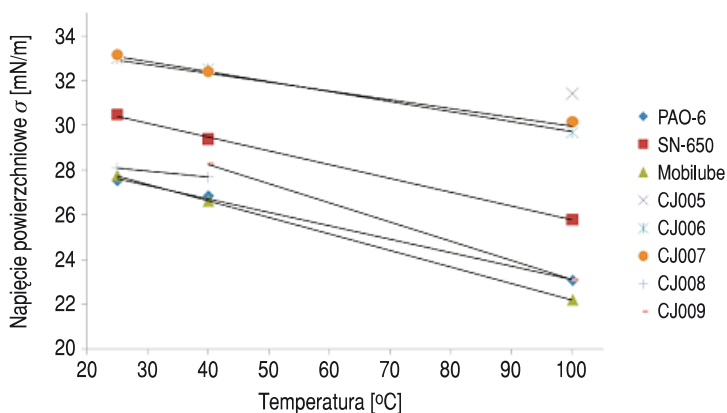


Rys. 9. Wykres zależności gęstości badanych związków od temperatury

W przeprowadzonych badaniach dwie ciecze (CJ008 i CJ009) posiadały ten sam kation fosfonowy  $[C_{32}H_{68}P]^+$ , a różny anion, w przypadku CJ008 jest to bis(trifluorometylosulfonyl)amid, a w przypadku CJ009 jest to tetrafluoroboran (rys. 1). Z otrzymanych wyników pomiaru gęstości dla temperatury 40°C można stwierdzić, że wraz ze wzrostem masy anionu rośnie również gęstość, co jest zgodne z informacjami literaturowymi [1].

### 3.2. Napięcie powierzchniowe

Wyniki pomiarów napięcia powierzchniowego zostały przedstawione w tabeli 2. Nie wykonano niektórych pomiarów dla CJ005, CJ008 i CJ009 z tych samych powodów co wymienione w p. 3.1. Wartość napięcia powierzchniowego  $\sigma$  badanych cieczy smarujących wraz ze wzrostem temperatury malała liniowo, co można zaobserwować na rysunku 10. Najwyższe wartości napięcia powierzchniowego w temperaturach 25°C i 40°C wykazują ciecze jonowe CJ007 oraz CJ006. W temperaturze 100°C największe napięcie powierzchniowe (31,415 mN/m) ma CJ005 o temperaturze topnienia 77°C. Wartości dla CJ007 i CJ006 w najwyższej



Rys. 10. Zależność napięcia powierzchniowego badanych związków od temperatury

badanej temperaturze pomiaru również są znacznie wyższe niż dla pozostałych badanych związków. Spośród substancji porównawczych największą wartość napięcia powierzchniowego we wszystkich temperaturach wykazuje SN-650, znacznie większe niż dla cieczy jonowych CJ008 i CJ009. Najmniejsze wartości napięcia można zaobserwować dla badanego oleju przekładniowego oraz PAO-6. Wartości w temperaturach 25°C i 40°C dla tych dwóch związków są zbliżone.

TABELA 2

## Wyniki pomiarów napięcia powierzchniowego

Parametr	Ciecze smarujące							
	PAO-6	SN-650	Mobilube	CJ005	CJ006	CJ007	CJ008	CJ009
Napięcie pow. $\sigma$ [mN/m]								
25°C	27,523	30,460	27,565	-	32,993	33,166	28,099	-
40°C	26,846	29,384	26,432	-	32,510	32,274	27,699	28,259
100°C	23,869	25,785	22,419	31,415	29,681	30,159	-	23,097

W temperaturze 40°C wartość napięcia powierzchniowego dla CJ009 (28,259 mN/m) jest większa od wartości dla CJ008 (27,699 mN/m). Pomimo iż różnica jest niewielka, można wnioskować, że wraz ze wzrostem masy anionu zmalała wartość napięcia powierzchniowego badanych cieczy jonowych. Jest to zgodne z wynikami uzyskanymi przez portugalskich badaczy [15].

### 3.3. Zwilżalność

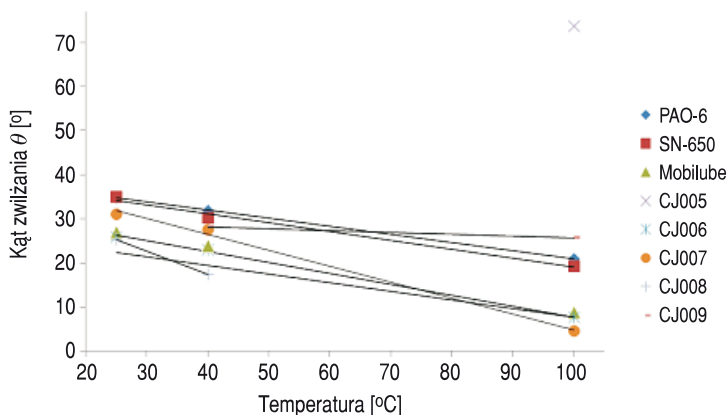
Wyniki pomiarów kąta zwilżania z wykorzystaniem aparatury KSV Sigma 701 przedstawiono w tabeli 3. Nie wykonano niektórych pomiarów, analogicznie jak w p. 3.1, z powodu wysokiej temperatury topnienia (CJ005 i CJ009) i niskiej temperatury zapłonu (CJ008). Wszystkie badane smary, zarówno bazy olejowe używane najczęściej do blendingu olejów przemysłowych z dodatkami, olej przekładniowy Mobilube 1 SHC 75W-90 oraz wszystkie ciecze jonowe, charakteryzowały się dobrym zwilżaniem platynowej powierzchni zgłębnika KSV Sigma 701. Na rysunku 11 zostały przedstawione otrzymane wyniki, na podstawie których można zaobserwować, iż wraz ze wzrostem temperatury pomiaru w sposób liniowy maleje wartość kąta zwilżania. Jak można zauważyć, kąt zwilżania wyznaczony na aparacie KSV Sigma 701 dąży do 0°, co oznaczałoby pełną zwilżalność. W najniższej badanej temperaturze najlepszymi właściwościami zwilżającymi wykazały się dwie ciecze jonowe — CJ006 oraz CJ008. Otrzymane wartości kąta wynoszą odpowiednio 25,90° i 25,40°. Nieznacznie wyższa od tych wyników jest wartość dla badanego oleju przekładniowego — 26,96°. Najmniejszą natomiast zwilżalnością w temperaturze 25°C wykazały się PAO-6 (34,78°) oraz ciecz CJ007 (31,02°). Jednakże ciecz ta ma najlepsze właściwości zwilżające w najwyższej badanej temperaturze, tj. w 100°C. Najgorszą zwilżalnością w wysokiej temperaturze wykazała się ciecz (CJ005).

TABELA 3

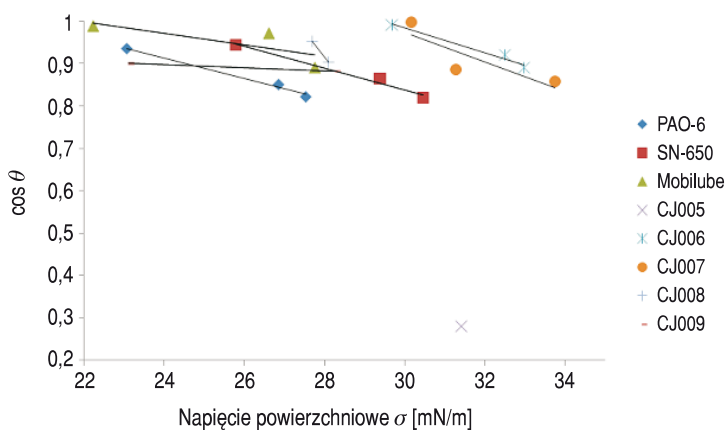
Wyniki pomiarów kąta zwilżania

Parametr	Ciecze smarujące							
	PAO-6	SN-650	Mobilube	CJ005	CJ006	CJ007	CJ008	CJ009
Kąt zwilżania $\theta$ [°]								
25°C	34,78	35,03	26,96	–	25,90	31,02	25,40	–
40°C	31,88	32,12	23,488	–	23,07	27,59	17,50	28,26
100°C	20,88	19,25	8,76	73,73	7,69	4,59	–	25,8
Cosinus kąta zwilżania $\cos\theta$								
25°C	0,821	0,819	0,891	–	0,890	0,857	0,903	–
40°C	0,848	0,819	0,891	–	0,890	0,857	0,903	–
100°C	0,935	0,994	0,988	0,280	0,991	0,997	–	0,900

Dla wszystkich badanych cieczy smarujących zarejestrowano liniową zależność między napięciem powierzchniowym a cosinusem kąta zwilżania. W miarę wzrostu napięcia powierzchniowego następował spadek cosinusa kąta zwilżania  $\cos\theta$  wyznaczonego za pomocą aparatury KSV Sigma 701 (rys. 12).



Rys. 11. Zależność kąta zwilżania badanych związków od temperatury

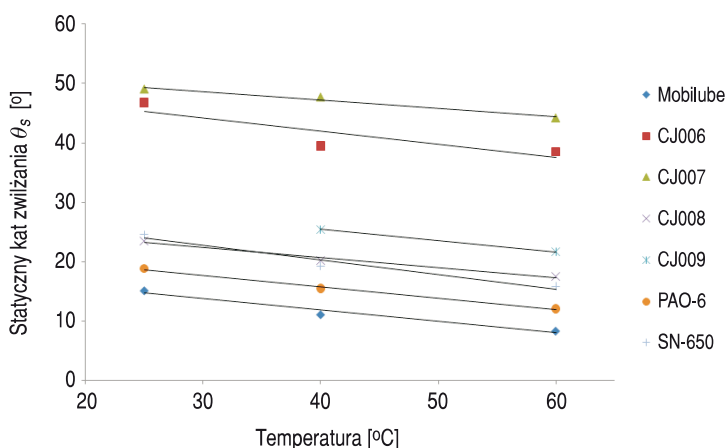
Rys. 12. Zależność  $\cos \theta$  od napięcia powierzchniowego

W tabeli 4 przedstawiono wyniki pomiarów statycznego kąta zwilżania określonego za pomocą KSV CAM 100. Nie wykonano pomiarów we wszystkich temperaturach dla CJ005 oraz w temperaturze 25°C dla CJ009, ze względu na ich wysoką temperaturę topnienia. Na rysunku 13 przedstawiono zależność statycznego kąta zwilżania badanych związków od temperatury. Najmniejsze wartości statycznego kąta zwilżania na próbkach ze stali narzędziowej do pracy na zimno gatunku NC4 w badanych temperaturach można zaobserwować dla oleju przekładniowego Mobilube 1 SHC 75W-90. Bardzo dobrą zwilżalnością w przeprowadzonym teście wykazały się również dwie bazy olejowe oraz ciecze jonowe posiadające kation fosfonowy CJ008 (23,42° w temperaturze 25°C, 20,20° w 40°C i 17,53° w 60°C) i CJ009 (25,4° w temperaturze 40°C i 21,63 w 60°C). Pozostałe dwie ciecze jonowe miały znacznie większe statyczne kąty zwilżania.

TABELA 4

## Wyniki pomiarów statycznego kąta zwilżania

Parametr	Ciecze smarujące							
	PAO-6	SN-650	Mobilube	CJ005	CJ006	CJ007	CJ008	CJ009
	Statyczny kąt zwilżania $\theta$ [°]							
25°C	18,79	24,51	15,11	–	46,77	49,04	23,42	–
40°C	15,47	19,26	11,08	–	39,48	47,71	20,20	25,40
60°C	12,04	15,82	8,32	–	38,55	44,21	17,53	21,63



Rys. 13. Zależność statycznego kąta zwilżania badanych związków od temperatury

### 3.4. Lepkość dynamiczna i kinematyczna — wskaźnik lepkości

Otrzymane wartości lepkości dynamicznej i kinematycznej zostały zestawione w tabeli 5. Nie wykonano niektórych pomiarów z powodów analogicznych do wymienionych w p. 3.1.

Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że PAO-6 we wszystkich trzech badanych temperaturach wykazało się najmniejszą lepkością dynamiczną. Spadek wartości tego parametru przy wzroście temperatury jest znacznie mniejszy niż dla SN-650, oleju przekładniowego czy dla cieczy jonowych (mały spadek towarzyszy jedynie cieczy jonowej CJ006). Zmiany lepkości w funkcji temperatury są określone wartością wskaźnika lepkości WL (tab. 5). Im większa wartość WL, tym bardziej odporny jest olej na zmiany temperatury, tzn. zmiana lepkości jest mniejsza. Największą wartość lepkości dynamicznej w temperaturze 25°C otrzymano dla SN-650, tj. 345,47 mPa.s. Nieznacznie mniejsza, zaledwie o 18,23 mPa.s, była wartość lepkości dynamicznej dla CJ008. W temperaturze 40°C największą

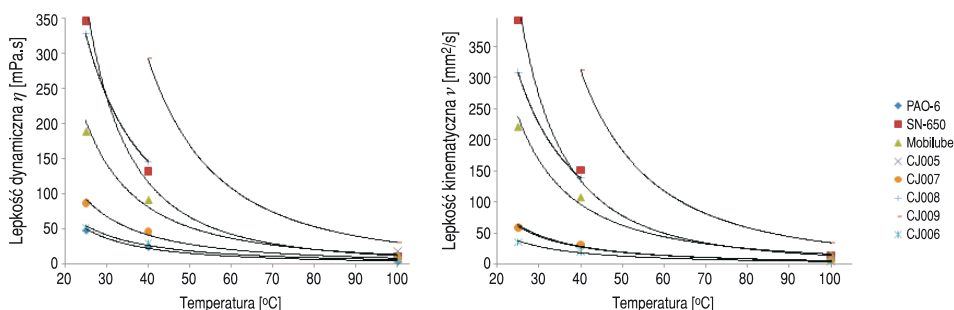
lepkością dynamiczną charakteryzowała się ciecz jonowa na bazie fosfonu (CJ009, 292,49 mPa.s). Również w temperaturze 100°C wynik dla tej cieczy (30,83 mPa.s) jest wynikiem największym spośród badanych cieczy smarujących. Wartości dla pozostałych badanych związków w najwyższej temperaturze mieściły się w zakresie 4-19 mPa.s.

TABELA 5

Wyniki pomiarów lepkości dynamicznej i kinematycznej

Parametr	Ciecze smarujące							
	PAO-6	SN-650	Mobilube	CJ005	CJ006	CJ007	CJ008	CJ009
Lepkość dynamiczna $\eta$ [mPa.s]								
25°C	47,36	345,47	188,88	–	51,53	86,61	327,24	–
40°C	24,52	131,96	91,15	–	29,40	46,24	145,51	292,49
100°C	4,56	11,51	12,93	18,37	6,23	8,27	–	30,83
Lepkość kinematyczna $\nu$ [mm <sup>2</sup> /s]								
25°C	58,05	392,13	220,59	–	35,61	59,77	308,43	–
40°C	30,42	151,85	108,13	–	20,56	32,18	138,84	312,49
100°C	5,93	13,88	16,08	14,79	4,53	5,99	–	34,72
Wskaźnik lepkości WL	144	86	160	–	138	134	–	156

Lepkość kinematyczna została wyliczona automatycznie w programie. Jako że ciecz jonowa CJ006 ma znacznie większą gęstość niż PAO-6, otrzymane wartości lepkości kinematycznej dla tej cieczy są mniejsze niż dla PAO-6. Rozpatrując ten parametr, można stwierdzić, że we wszystkich badanych temperaturach to właśnie ciecz jonowa składająca się z kationu pirydynowego  $[C_9H_{14}N]^+$ , a nie PAO-6, wykazała się najmniejszą lepkością. Największe wartości zostały otrzymane dla



Rys. 14. Zależność: a) lepkości dynamicznej; b) lepkości kinematycznej badanych związków od temperatury

SN-650 w temperaturze 25°C (392,13 mm<sup>2</sup>/s) oraz cieczy jonowej CJ009 w pozostałych temperaturach (312,49 i 34,72 mm<sup>2</sup>/s). W najwyższej badanej temperaturze otrzymane wyniki dla pozostałych cieczy smarujących mieściły się w zakresie 4,5-16,5 mm<sup>2</sup>/s.

Porównując otrzymane wartości w temperaturze 40°C dla dwóch cieczy wykonanych na bazie kationu fosfonowego [C<sub>32</sub>H<sub>68</sub>P]<sup>+</sup>, można wywnioskować, że wraz ze wzrostem masy anionu zmalała wartość lepkości badanej cieczy jonowej. Biorąc pod uwagę analizę zawartą w [9], taka tendencja może być spowodowana zwiększeniem oddziaływań Van der Waalsa, które są większe w przypadku większych anionów [N(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> > [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>. Najmniej wrażliwa na zmiany temperatury, oceniona wg normy [17], jest lepkość oleju przekładniowego Mobilube oraz cieczy jonowej CJ009. Olej bazowy PAO-6 oraz ciecze jonowe CJ006 i CJ007 miały zbliżone charakterystyki lepkościowo-temperaturowe.

### 3.5. Właściwości smarnościowe

Zestawienie badanych parametrów smarnościowych zostało ujęte w tabeli 6. Ciecz jonowa CJ009 przed wykonaniem pomiarów została ogrzana do temperatury 40°C. Nie wykonano badań dla cieczy jonowej CJ005 ze względu na jej wysoką temperaturę topnienia.

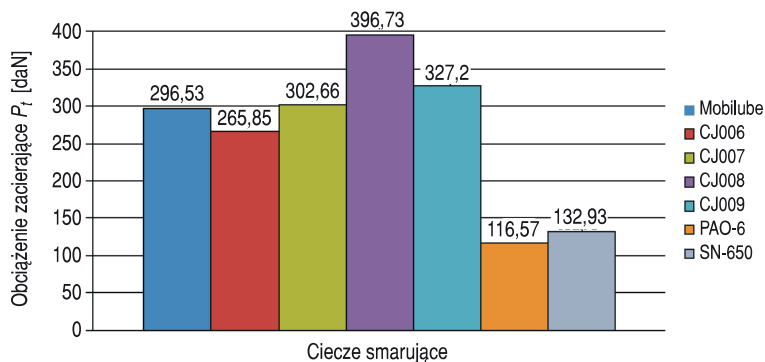
TABELA 6

Wyniki pomiarów właściwości smarnościowych

Parametry	Ciecze smarujące						
	Mobilube 1SHC 75W-90	CJ006	CJ007	CJ008	CJ009	PAO-6	SN-650
Obciążenie zacierające $P_t$ [daN]	296,53	265,85	302,66	396,73	327,20	116,57	132,93
Graniczne obciążenie zużycia $G_{oz}$ [daN/mm <sup>2</sup> ]	318,70	272,40	306,07	306,07	252,85	45,28	58,88
Naciski powierzchniowe $p_{oz}$ [daN/mm <sup>2</sup> ]	306,04	295,39	443,86	230,69	227,15	126,80	117,18

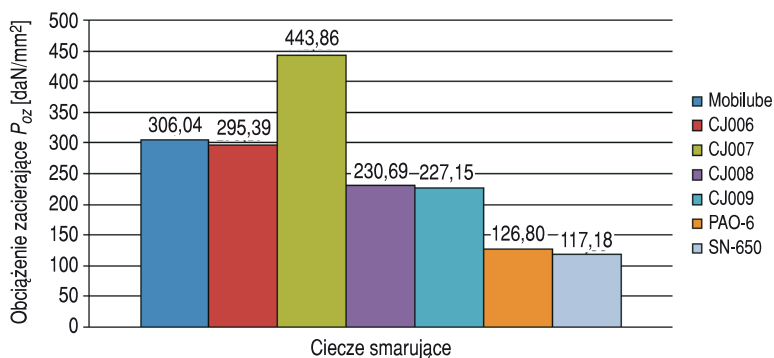
Najlepszymi właściwościami smarnościowymi, określonymi poprzez parametr obciążenia zacierającego ( $P_t$ ), cechowała się ciecz jonowa składająca się z kationu fosfonowego [CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>]<sub>3</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>13</sub>CH<sub>3</sub><sup>+</sup> i nieorganicznego anionu [N(SO<sub>2</sub>C-F<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, tj. CJ008 o największej lepkości. Wartość obciążenia zacierającego wyniosła 396,73 daN. Można zauważyć jednak, że wartości tego parametru uzyskane dla oleju przekładniowego Mobilube oraz pozostałych cieczy jonowych o znacznie mniejszej lepkości (CJ006, CJ007) są również znacznie wyższe (niemal dwa razy)

niż dla baz olejowych. Wartości otrzymane dla PAO-6 i SN-650 są zbliżone do siebie i wynoszą odpowiednio 116,57 i 132,93 daN (rys. 15).



Rys. 15. Obciążenie zacierające  $P_t$  uzyskane dla badanych cieczy smarujących

Na rysunku 16 zostały przedstawione wartości obliczonych nacisków powierzchniowych ( $p_{oz}$ ) dla badanych cieczy jonowych, oleju przekładniowego oraz dwóch baz olejowych. Największa wartość została otrzymana dla cieczy jonowej CJ007 (443,86 daN/mm<sup>2</sup>), a najmniejsza dla SN-650 (117,18 daN/mm<sup>2</sup>). Wartości nacisków powierzchniowych są znacznie większe dla cieczy jonowych niż dla PAO-6 i SN-650. Jest to wynik znacznie mniejszego zużycia kulek smarowanych cieczami jonowymi — znacznie mniejszych skaz zużycia na kulkach (tab. 7).



Rys. 16. Naciski powierzchniowe  $p_{oz}$  dla badanych cieczy smarujących

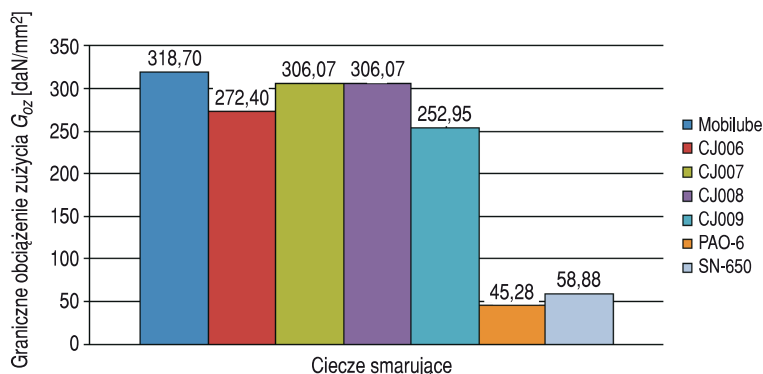
TABELA 7

Średnia średnica skaz podczas wyznaczenia parametru  $p_{oz}$

	Ciecze smarujące							
	Mobilube	CJ005	CJ006	CJ007	CJ008	CJ009	PAO-6	SN-650
Średnica [mm]	1,12	–	1,14	0,93	1,29	1,30	1,74	1,91



Największa wartość granicznego obciążenia zużycia  $G_{oz}$  (rys. 17) wg PN-76/C-04147 została otrzymana dla oleju przekładniowego Mobilube 1SHC 75W-90 ( $318,70 \text{ daN/mm}^2$ ). Jednak niewiele mniejsze wartości uzyskano dla cieczy jonowej CJ007 ( $306,07 \text{ daN/mm}^2$ ) oraz cieczy jonowej CJ008 ( $306,07 \text{ daN/mm}^2$ ). Najmniejszą wartość otrzymano dla baz olejowych PAO-6 ( $45,22 \text{ daN/mm}^2$ ) i SN-650 ( $58,88 \text{ daN/mm}^2$ ). Wszystkie wyniki parametru  $G_{oz}$  otrzymane dla cieczy jonowych mieszczą się w granicach  $252\text{--}307 \text{ daN/mm}^2$ . Można stwierdzić, że wszystkie badane ciecze jonowe mają bardzo dobre właściwości przeciwzużyciowe.



Rys. 17. Graniczne obciążenie zużycia badanych cieczy smarujących

#### 4. Podsumowanie

Uzyskane wyniki badań wstępnych potwierdziły możliwość stosowania wybranych cieczy jonowych jako nowych smarów. Związki te prawdopodobnie mogą w przyszłości zastąpić dotychczas używane środki smarujące i znaleźć szerokie zastosowanie w technice smarowniczej, w tym także w technice kosmicznej. Porównanie uzyskanych wyników badań cieczy jonowych z wynikami badań olejów PFPE, opisanymi przez autorów wcześniej w pracy [16], wydaje się świadczyć o takiej możliwości. Konkretnie wdrożenia wymagają jednak dalszych, kompleksowych badań.

Pośród wszystkich badanych cieczy jonowych bardzo dobrymi właściwościami przeciwzatarciowymi, w porównaniu do cieczy referencyjnych, zdefiniowanymi przez parametr  $P_p$ , charakteryzowały się ciecze jonowe CJ008 i CJ009 o największej lepkości. Dobre właściwości przeciwzatarciowe opisane przez ten parametr posiadają jednak także pozostałe badane ciecze jonowe o znacznie mniejszej lepkości. Wszystkie badane ciecze jonowe uzyskały wysokie, w odniesieniu do związków porównawczych, graniczne obciążenie zużycia ( $G_{oz}$ ) co potwierdza ich bardzo dobre właściwości przeciwzużyciowe. Badane sole charakteryzowały się dobrymi parametrami powierzchniowymi, co ma niewątpliwie istotny wpływ na tworzenie

warstewki granicznej w pracującym skojarzeniu. Wśród zbadanych cieczy jonowych szczególne zainteresowanie wzbudza ciecz jonowa CJ007, która mimo nieco gorszej zwilżalności, większego napięcia powierzchniowego i równocześnie przy stosunkowo niedużej lepkości wykazała się zdolnością do regenerowania olejowego filmu granicznego i determinowała w efekcie największe naciski jednostkowe  $p_{oz}$  (najmniejsze zużycie) na końcu próby płynnego obciążania, mając równocześnie wysokie wartości  $P_t$  i  $G_{oz}$  (tab. 6 i 7). Wpływ na tego typu zachowanie cieczy CJ007 mogą mieć tribochemiczne reakcje cieczy jonowej ze smarowaną powierzchnią. O tego typu możliwości wspomina się w literaturze [1, 2]. Do potwierdzenia takiego przypuszczenia niezbędne są jednak bardziej szczegółowe badania z wykorzystaniem specjalistycznych technik pomiarowych (np. SEM z EDXA, FTIR).

Ze względu na otrzymane wyniki świadczące o bardzo dobrych właściwościach smarnościowych i powierzchniowych cieczy jonowych badania należy kontynuować i szukać możliwości ich praktycznego zastosowania w technice smarowniczej. W kolejnym etapie będą przeprowadzone badania tribologiczne z wykorzystaniem uniwersalnego mikro/nanotestera UNMT (CETR-USA). Będzie również przeprowadzona analiza składu pierwiastkowego stalowych próbek przed próbami tarciovymi i po nich, co umożliwi potwierdzenie istnienia tribochemicznych reakcji pomiędzy stalową powierzchnią próbki i cieczą smarującą w warunkach tarcia granicznego.

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2007-2010 jako projekt rozwojowy.

Artykuł wpłynął do redakcji 14.01.2011 r. Zweryfikowaną wersję po recenzji otrzymano w marcu 2011 r.

#### LITERATURA

- [1] P. WASSERSCHIED, T. WELTON (eds), *Ionic liquids in Synthesis-Second, completely revised and enlarged edition*, Weinheim, Wiley-WCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.
- [2] W. LIU, H. WANG, Q. LU, C. YE, Z. CUI, *Friction and wear behaviors of ionic liquid of alkyimidazolium hexafluorophosphates as lubricants for steel/steel contact*, *Wear*, 256, 2004, 44-48.
- [3] C. YE, W. LIU, Y. CHEN, L. YU, *Room-temperature ionic liquids: a novel versatile lubricant*, *Chem. Commun.*, 2001, 2244-2245.
- [4] B. YU, F. ZHOU, C. PANG, B. WANG, Y. LIANG, W. LIU, *Tribological evaluation of  $\alpha$ ,  $\omega$ -diimidazoliumalkylene hexafluorophosphate ionic liquid and benzotriazole as additive*, *Tribology International*, 41, 2008, 797-801.
- [5] M.J. EARLE, K.R. SEDDON, *Ionic liquids. Green solvents for the future*, *Pure Appl. Chem.*, 7, 2000, 1391-1398.
- [6] N.S. NORUDDIN, P.G. WAHLBECK, W.R. CARPER, *Molecular modeling of ionic liquid tribology: Semi-empirical bonding and molecular structure*, *Thechem*, 822, 2007, 1-7.
- [7] T.J. KAŁDOŃSKI, T. KAŁDOŃSKI, *Lubricity and surface properties of selected imidazolium based ionic liquids*, International Conference BALTRIB'2009, Kowno, 2009.
- [8] J. QU, J.J. TRUHAN, S. DAI, H. LUO, P.J. BLAU, *Ionic liquids with ammonium cations as lubricants or additives*, *Tribology Letters*, 3, 2006, 207-214.

- [9] R. HAGIWARA, Y. ITO, *Room temperature ionic liquids of alkylimidazolium cations and fluoroanions*, Journal of Fluorine Chemistry, 2000, 221-227.
- [10] W. LIU, Q. LU, H. WANG, C. YE, Q. XUE, *Room temperature ionic liquid 1-ethyl-3-hexylimidazolium-bis(trifluoromethylsulfonyl)-imide as lubricant for steel-steel contact*, Tribology International, 37, 2004, 547-552.
- [11] KSV Sigma 701, *Operation Manual — surface/interfacial tension, DCA. Meter*, KSV Instruments Ltd., Helsinki, Finlandia.
- [12] KSV CAM 100, *User's manual, Contact angle meter*, KSV Instruments Ltd., Helsinki, Finlandia.
- [13] Polska Norma: PN-76/C-04147, *Badanie właściwości smarnych olejów i smarów*.
- [14] *Aparat czterokulowy T-02 do tribologicznych badań środków smarowych*, <http://www.itee.radom.pl/tribologia/pliki/T-02.pdf>.
- [15] M.G. FREIRE, P.J. CARVALHO, A.M. FERNANDES, I.M. MARRUCHO, A.J. QUEIMADA, J.A.P. COUTHINO, *Surface tensions of imidazolium based ionic liquids: Anion, cation, temperature and water effect*, Journal of Colloid and Interface Science, 314, 2007, 621-630.
- [16] T.J. KAŁDOŃSKI, Ł. GRYLEWICZ, M. STAŃCZYK, T. KAŁDOŃSKI, *Badanie właściwości powierzchniowych i smarnościowych wybranych olejów perfluoropolieteryowych*, Biul. WAT, 60, 3, 2011, 165-183.
- [17] Polska Norma: PN-ISO 2909 *Przetwory naftowe. Obliczanie wskaźnika lepkości na podstawie lepkości kinematycznej*, sierpień 2009.
- [18] T.J. KAŁDOŃSKI, T. KAŁDOŃSKI, *Experimental investigations on relationship between sorptive properties, surface tension, contact angle and lubricity of engine and gear oils*, [in:] *Advanced Tribology — Proceedings of CIST 2008-ITS-IFTToMM 2008*, Editors: Jianbin Luo, Yonggang Meng, Tianmin Shao, Springer, Berlin-Heidelberg, 2010.
- [19] T. KAŁDOŃSKI, A. KRÓL, *Badanie procesów starzenia olejów eksploatowanych w łożyskach porowatych*, Biul. WAT, 1, 2010, 265-296.
- [20] A. KROL, B. GIEMZA, T. KAŁDOŃSKI, *Study on oxidation process of the mineral gear and PFPE oil Turing durability tests of the porous slipping bearings*, STLE/ASME 2010 — Int. Joint Tribol. Conf. JTC, October 17-20, 2010, San Francisco, California, USA.

T.J. KAŁDOŃSKI, M. STAŃCZYK, Ł. GRYGLEWICZ, T. KAŁDOŃSKI

### Investigations on lubricity and surface properties of selected ionic liquids

**Abstract.** In the paper, the investigation results of lubricity and surface properties for five ionic liquids, compared with the high quality gear oil Mobilube 1SHC 75W-90 and two base oils PAO-6 and SN-650, are discussed.

**Keywords:** tribology, ionic liquids, lubrication

