



## Badania porównawcze olejów perfluoropolieterowych i wybranych cieczy jonowych jako smarów

TOMASZ J. KAŁDOŃSKI, DARIUSZ OZIMINA<sup>1</sup>, STANISŁAW CUDZIŁO,  
TOMASZ DUREJKO, KRZYSZTOF GOCMAN, DARIUSZ ZASADA,  
TADEUSZ KAŁDOŃSKI

Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Mechaniczny,  
00-908 Warszawa, ul. S. Kaliskiego 2, kaldonskit@wat.edu.pl  
<sup>1</sup>Politechnika Świętokrzyska, Wydział Mechatroniki i Budowy Maszyn,  
25-314 Kielce, Al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7, ozimina@tu.kielce.pl

**Streszczenie.** W pracy omówiono wyniki badań porównawczych dwóch olejów perfluoropolieterowych o strukturze rozgałęzionej i dwóch olejów perfluoropolieterowych o strukturze liniowej oraz trzech cieczy jonowych alkoksymetyloimidazolowych o zróżnicowanej długości podstawników, lecz z tym samym hydrofobowym anionem bis(trifluorometylosulfonylo)imidowym. Wykonano badania właściwości reologicznych, termicznych (TG/DTA), powierzchniowo-energetycznych, tribologicznych, profilografometrycznych i mikroskopowych (SEM/EDS). Stwierdzono, że zbadane ciecze jonowe lepiej spełniały funkcję smaru w styku stal–stal niż renomowane oleje perfluoropolieterowe.

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

### 1. Wstęp

Ciecze jonowe (*ILs*) należą do grupy związków chemicznych określonych mianem „zielona chemia”. W obecnie stosowanej oficjalnie definicji cieczy jonowych jako punktu odniesienia używa się temperatury wrzenia wody: „Ciecze jonowe to chemiczne związki jonowe, które są cieczami poniżej 100°C” [1]. Bardzo często sole jonowe mają temperaturę topnienia poniżej temperatury pokojowej, a niektóre z nich nawet poniżej 0°C. Sole takie są cieczami w szerokim zakresie temperatury (300-400°C), od temperatury topnienia aż do temperatury dekompozycji cieczy jonowej [1]. Ciecze jonowe są ponadto polarne, niepalne i nielotne. Z tych powodów

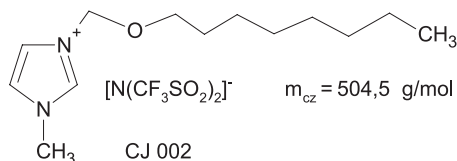
są one przedmiotem zainteresowania tribologów jako nowe smary lub dodatki do smarów, np. [2, 3, 4, 5, 6...].

W artykule przedstawiono rezultaty badań właściwości reologicznych, tribologicznych i powierzchniowych nowych imidazolowych cieczy jonowych z łańcuchem alkilowym zawierającym tlen i z tym samym hydrofobowym anionem, tj. bis(trifluorometylosulfonylo)imidem (Polski Patent № PL203064, 31.08.2009 [7]). Fragmentaryczne wyniki badań tych cieczy prezentowano wcześniej w pracach [8, 9], jednak ciecze te nie były nigdy badane przez innych tribologów. W obecnym artykule są przedstawione zweryfikowane rezultaty porównawczych badań tych cieczy jonowych oraz olejów perfluoropolieteryowych (Fomblin PFPE, Solvay Solexis), które według producenta są używane jako smary m.in. do różnorodnych łożysk ze spieków metalowych, do systemów przeciwwzartarciowych, do dysz rakiet kosmicznych, etc. [10, 11]. Nowoczesne oleje PFPE są cieczami o unikalnej strukturze i właściwościach. Składają się one jedynie z trzech elementów: atomów węgla, tlenu i fluoru. Pomiędzy atomami występują silne wiązania, a cały łańcuch polimeru jest bardzo elastyczny. Oleje Fomblin, według producenta, odznaczają się szerokim zakresem temperatury pracy (od  $-90^{\circ}\text{C}$  do  $+290^{\circ}\text{C}$ ), bardzo dużym indeksem wiskozowym (nawet powyżej  $300^{\circ}$ ), dobrymi wysoko- i niskotemperaturowymi właściwościami przeciwzuzyciowymi, znikomą prężnością par (podobnie jak ciecze jonowe). Jednak według niektórych danych literaturowych [2, 12, 13] oleje PFPE w wysokich temperaturach i przy dużych obciążeniach ulegają katalitycznemu rozkładowi na metalach i w związku z tym mają ograniczone zastosowanie do wybranych węzłów tribologicznych pracujących w warunkach smarowania hydrodynamicznego. W związku z tym informacja producenta olejów PFPE zalecająca ich stosowanie w łożyskach porowatych budzi pewne wątpliwości, gdyż łożyska te z zasady pracują w warunkach smarowania mieszanego i granicznego. Wad takich prawdopodobnie nie mają ciecze jonowe i dlatego zaczęto rozpatrywać je jako potencjalnie wszechstronne związki, które mogłyby udoskonalić dotychczasowe rozwiązania smarownicze [2, 4, 6]. Rozpoznanie takich możliwości w stosunku do nowych [7] cieczy jonowych wymagało zaplanowania szerokich, kompleksowych badań.

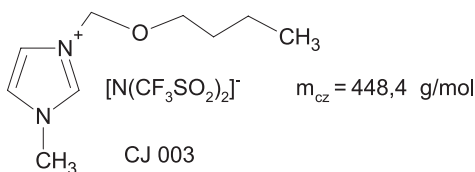
## 2. Opis badanych cieczy smarujących

Podstawowymi obiektami badań były trzy wspomniane ciecze jonowe syntetyzowane na bazie 1-alkilo-3-alkoksymetyloimidazolu o zróżnicowanej strukturze alkilowego łańcucha kationu, zawsze z tym samym hydrofobowym anionem  $[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]^-$ . Według [7] ciecze te nie rozpuszczają się w wodzie i heksanie, natomiast rozpuszczają się w acetonie i octanie etylu. W temperaturze pokojowej są bezbarwną, bezzapachową cieczą gęstszą od wody i nie wykazują mierzalnej

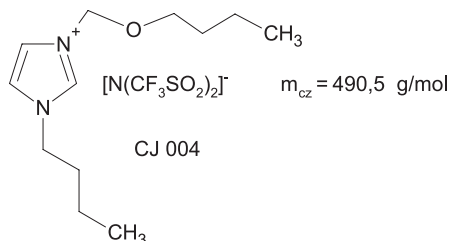
prężności par. Ciecze te są stabilne termicznie do 300°C i nie można ich destylować. Poniżej podano ich budowę strukturalną (rys. 1-3).



Rys. 1. Budowa strukturalna CJ002, tj. bis(trifluorometylosulfonylo)imidu 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazolowego ( $C_{15}H_{25}F_6N_3O_5S_2$ ) o masie cząsteczkowej  $m_{cz} \sim 504,5 \text{ g/mol}$  i temperaturze topnienia  $t_p = -34^\circ\text{C}$

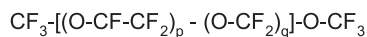
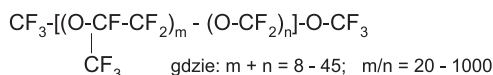


Rys. 2. Budowa strukturalna CJ003, tj. bis(trifluorometylosulfonylo)imidu 3-butoksymetylo-1-metyloimidazolowego ( $C_{11}H_{17}F_6N_3O_5S_2$ ) o masie cząsteczkowej  $m_{cz} \sim 448,4 \text{ g/mol}$  i temperaturze topnienia  $t_p = -40,7^\circ\text{C}$



Rys. 3. Budowa strukturalna CJ004, tj. bis(trifluorometylosulfonylo)imidu 3-butoksymetylo-1-butyloimidazolowego ( $C_{14}H_{25}F_6N_3O_5S_2$ ) o masie cząsteczkowej  $m_{cz} \sim 490,5 \text{ g/mol}$  i temperaturze topnienia  $t_p = -45,9^\circ\text{C}$

Cieczami referencyjnymi w tych badaniach były cztery oleje PFPE, dwa o strukturze częściowo rozgałęzionej i dwa o strukturze liniowej (rys. 4).



gdzie:  $p + q = 40 - 180$ ;  $p/q = 0,5 - 2$

Rys. 4. Budowa strukturalna perfluoropolieteryów Fomblin

Badane oleje PFPE o budowie rozgałęzionej to: Fomblin Y04 o masie cząsteczkowej  $m_{cz} \sim 1500$  g/mol i temperaturze płynięcia  $t_p = -54^\circ\text{C}$  oraz Fomblin YPL1500 o masie cząsteczkowej  $m_{cz} \sim 6600$  g/mol i temperaturze płynięcia  $t_p = -24^\circ\text{C}$ . Natomiast oleje PFPE o budowie liniowej to: Fomblin M15 o masie cząsteczkowej  $m_{cz} \sim 8000$  g/mol i temperaturze płynięcia  $t_p = -72^\circ\text{C}$  oraz Fomblin M60 o masie cząsteczkowej  $m_{cz} \sim 12500$  g/mol i temperaturze płynięcia  $t_p = -57^\circ\text{C}$ .

### 3. Cel, zakres i metodyka badań

Podstawowym celem badań było porównanie właściwości tribologicznych nowych cieczy jonowych z właściwościami tribologicznymi czterech olejów PFPE o uznanej renomie. Przed tymi badaniami, w celu pełnego scharakteryzowania cieczy jonowych i olejów referencyjnych, oceniono również (w temperaturze  $25^\circ\text{C}$ ,  $40^\circ\text{C}$  i  $100^\circ\text{C}$ ) ich podstawowe właściwości fizyczno-chemiczne, tj. gęstość, lepkość i obliczono indeks viskozowy. Ponadto sprawdzono odporność termiczną wszystkich badanych cieczy, ponieważ pewne wątpliwości budziła deklarowana przez wykonawców ich trwałość w wysokiej temperaturze, zarówno cieczy jonowych [7] jak i olejów PFPE [10, 11]. Następnie przeprowadzono badania porównawcze napięcia powierzchniowego i kąta zwilżania cieczy w stosunku do platynowej płytki Wilhemy'ego i w stosunku do realnych stalowych powierzchni, które następnie były poddane procesowi tarcia w środowisku badanych cieczy jonowych i olejów referencyjnych. Efekty tarcia i zużycie oceniono metodą profilografometryczną i pod mikroskopem optycznym. Wykonano również analizę chemiczną smarowanej powierzchni stalowych próbek przed procesem tarcia i po tym procesie, aby potwierdzić ewentualną możliwość zaistnienia tribochemicznych reakcji, w wyniku których może wytworzyć się na powierzchni zużywanej warstewka poprawiająca warunki tarcia [3]. Ocenę gęstości wszystkich cieczy smarujących przeprowadzono na Tensjometrze KSV Sigma701 (KSV Instruments Ltd., Helsinki, Finlandia), który służył również do oceny napięcia powierzchniowego cieczy oraz ich kąta zwilżania metodą platynowej płytki Wilhelmy'ego. Pomiar gęstości cieczy tym przyrządem opiera się na wykorzystaniu prawa Archimedesesa. Urządzenie to było prezentowane przez autorów w poprzednich pracach [8, 9]. Do pomiarów lepkości wykorzystano m.in. mikrolepkościomierz AMVn (Anton Paar, Gratz, Austria), który pozwalał na przeprowadzenie precyzyjnych pomiarów przy wykorzystaniu zaledwie  $\sim 150$   $\mu\text{l}$  badanej cieczy, co ze względu na ich cenę zakupu miało duże znaczenie — minimalizowano dzięki temu ewentualne straty cieczy. W przyrządzie tym wykorzystana jest metoda Höpplera, tzn. mierzony jest czas, w którym kulka (stalowa lub wolframowa) pokonuje referencyjny dystans w minirurce szklanej dobieranej do spodziewanego zakresu lepkości, termostatowanej i ustawianej pod odpowiednim kątem nachylenia. Przyrząd ten prezentowano wcześniej w pracach [14 i 15]. Pomiaru zarówno

na KSV Sigma701, jak i na AMVn są w pełni zautomatyzowane z wykorzystaniem komputerowego programu sterującego.

Oprócz oceny kąta zwilżania cieczy metodą płytki Wilhemy'ego przeprowadzono również ocenę zwilżania płytek ze stali stopowej narzędziowej, stosując przyrząd KSV CAM100 (również produkcji fińskiej), który służy do wyznaczenia statycznego kąta zwilżania metodą oceny kształtu kropli z równania Younga-Laplace'a. Przyrząd ten również był prezentowany w pracach [14 i 15]. Dzięki odpowiedniemu oprogramowaniu w tym przypadku również było możliwe automatyczne wyznaczenie statycznego kąta zwilżania.

Analizy termiczne wszystkich badanych cieczy wykonano za pomocą aparatu Labsys™ TG/DTA/DSC Setaram (Francja). Podczas ogrzewania każdej próbki (badanej cieczy) rejestrowano równocześnie zmianę jej masy (analiza termogravimetryczna TG) oraz sygnał z termoelementu różnicowego, którego jedna spoina umieszczona była pod naczynkiem z badaną próbką, a druga pod pustym naczynkiem (różnicowa analiza termiczna DTA). Stosowano otwarte naczynka o pojemności 100 µl wykonane z aluminium. Badano próbki o masach ~20 mg. Ogrzewano je od 20°C do 500°C z szybkością 5°C/min. W trakcie pomiaru przez piec przepływało czyste powietrze syntetyczne z natężeniem ~50 ml/min. Na rysunku 5 przedstawiono widok ogólny tego aparatu.



Rys. 5. Aparat Labsys™ TG/DTA/DSC SETARAM

Badanie właściwości smarnościowych cieczy smarujących zostało przeprowadzone na standardowym aparacie 4-kulowym T-02 (ITeE, Radom, Polska), który był już wcześniej prezentowany przez autorów w pracach [8, 9, 14]. Modelowy węzeł tribologiczny aparatu 4-kulowego stanowiły cztery kule o średnicy 12,7 mm ze stali

łożyskowej ŁH15 wg PN-74/H-84041 (100 Cr6 wg PN-EN ISO 683 — 17:2004, odpowiednik AISI52100) o twardości powierzchni 62-65HRC i chropowatości Ra nie większej niż 0,08  $\mu\text{m}$ . Wyznaczone zostały trzy parametry: dwa normatywne, tj. obciążenie zacierające ( $P_t$ ) i graniczne obciążenie zużycia ( $G_{oz}$ ) [16], oraz dodatkowo naciski jednostkowe po zatarciu ( $p_{oz}$ ) osiągnięte po pełnych biegach płynnego obciążania, aż do uzyskania maksymalnego dopuszczalnego obciążenia węzła tarcia, przy którym aparat wyłączał się automatycznie. Pierwszy parametr ( $P_t$ ) charakteryzował właściwości przeciwzatarciowe cieczy, a drugi ( $G_{oz}$ ) właściwości przeciwzużyciowe (był wyznaczony pod obciążeniem 1471,5 N w próbie trwającej 60 s). Trzeci parametr ( $p_{oz}$ ) pozwalał na obserwację zachowania się smarów po okresie zacierania (po osiągnięciu  $P_t$ ), przy narastającym nadal obciążeniu oraz na identyfikację odpowiednich wartości zużycia. Naciski powierzchniowe ( $p_{oz}$ ) zostały wyznaczone (podobnie jak  $P_t$ ) przy liniowo narastającym obciążeniu 409 N/s, tj. 4905 N (500 kG) na każde 100 obrotów górnej kulki, obracającej się z prędkością 500 obr/min [16]. Po przejściu przez obciążnik całej długości dźwigni aparatu, tzn. po uzyskaniu we wszystkich próbach obciążenia  $P_{oz} = \text{const}$ , silnik aparatu automatycznie wyłączał się. Parametr  $p_{oz}$  wyznaczono (podobnie jak  $G_{oz}$ ) ze wzoru:

$$p_{oz} = 0,52 \cdot \frac{P_{oz}}{d_{sr}^2} \left[ \frac{\text{N}}{\text{mm}^2} \right], \quad (1)$$

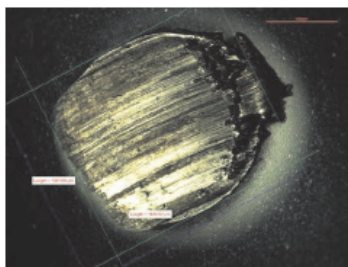
gdzie:  $P_{oz}$  — obciążenie po upływie 18,05 s (7382,5 N);  
 0,52 — współczynnik uwzględniający rozkład sił w węzle tarcia (czworościan foremny);  
 $d_{sr}$  — średnia średnica skaz na powierzchniach trzech dolnych kulek obliczona ze wzoru:

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

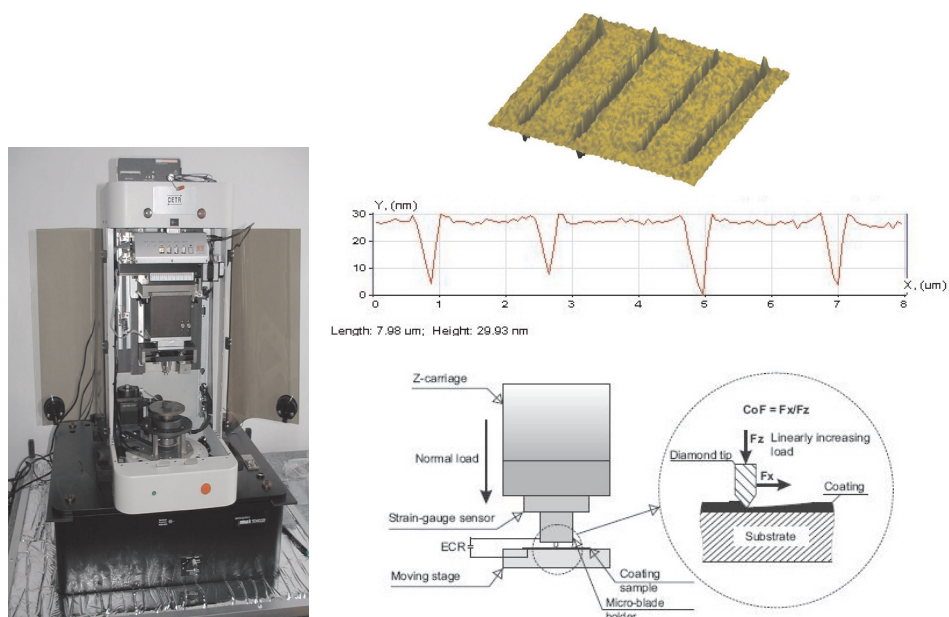
Pomiar średnic śladów zużycia na dolnych kulkach przeprowadzono na mikroskopie Nikon Eclipse LV100. Sposób pomiaru pokazano na rysunku 6. Wyniki pomiaru zaokrąglano do 0,01 mm, zgodnie z wymaganiem normy [16].

Dodatkowe badania tribologiczne przeprowadzono na uniwersalnym nano/micro testerze UNMT (Universal Nano/Micro Tester) wyprodukowanym przez firmę CETR (Centre for Tribology Research, San Francisco — USA). Na rysunku 7 przedstawiono ogólny widok tego urządzenia i przykłady jego funkcjonowania.

Testy tribologiczne na UNMT przeprowadzono w ruchu posuwisto-zwrotnym płytek ze stali stopowej narzędziowej wobec kulek ze stali łożyskowej o średnicy 3,2 mm. Stosowano obciążenia 5 N, 50 N i 150 N co odpowiadało naciskom jednostkowym w styku kulka-płaszczyzna, odpowiednio 1713,3 MPa; 3691,2 MPa i 5323,6 MPa. Początkowe naciski jednostkowe pomiędzy kulką o średnicy 3,2 mm



Rys. 6. Okno oprogramowania mikroskopu Nikon Eclipse LV100 przy pomiarze średnic skaz zużycia na dolnych kulkach aparatu 4-kulowego T-02



Rys. 7. Zestaw badawczy UNMT firmy CETR (USA) do charakteryzacji właściwości mechanicznych i tribologicznych powierzchni

a płaszczyzną, przy zastosowaniu obciążenia 150 N, były w przybliżeniu równe początkowym naciskom jednostkowym w stykach kul aparatu 4-kulowego, których średnica wynosi 12,7 mm, przy zastosowanym obciążeniu dźwigni 150 kG (1471,5N) podczas oznaczania parametru  $G_{oz}$  (5352,6 MPa). Porównania nacisków jednostkowych dokonano, stosując wzory [17]:

- dla styku kula–kula w aparacie czterokulowym:

$$p_{\max} = 0,918 \cdot \sqrt[3]{\frac{P \cdot \left(\frac{1}{D_1} + \frac{1}{D_2}\right)^2}{\left(\frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2}\right)^2}} \left[ \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right], \quad (3)$$

gdzie:  $P$  — całkowite obciążenie styku kula–kula [N];

$D_1, D_2$  — średnice stykających się kul (12,7 mm) [m];

$E_1, E_2$  — moduły sprężystości wzdłużnej (Younga) [N/m<sup>2</sup>];

$\nu_1, \nu_2$  — współczynniki Poissona stykających się kul.

Dla kul o tej samej średnicy, wykonanych z tego samego materiału, spełnione są zależności:  $D_1 = D_2 = D, E_1 = E_2 = E, \nu_1 = \nu_2 = \nu$ , zatem:

$$p_{\max} = 0,918 \cdot \sqrt[3]{\frac{P \cdot E^2}{D^2 \cdot (1-\nu^2)^2}} \left[ \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right]. \quad (4)$$

W obliczeniach porównawczych przyjęto  $E = 210$  GPa i  $\nu = 0,3$ .

- dla styku kula–płaszczyzna w UNMT:

Po przyjęciu założenia, że dla płaszczyzny promień krzywizny wynosi  $\infty$ , więc  $1/D_2 = 0$  i wzór (3) przyjmuje postać:

$$p_{\max} = 0,918 \cdot \sqrt[3]{\frac{P \cdot \left(\frac{1}{D_1}\right)^2}{\left(\frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2}\right)^2}} \left[ \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right]. \quad (5)$$

Po uwzględnieniu  $E_1 = E_2$  i  $\nu_1 = \nu_2$  równanie (5) przyjmuje postać:

$$p_{\max} = 0,918 \cdot \sqrt[3]{\frac{P \cdot E^2}{4D^2 \cdot (1-\nu^2)^2}} \left[ \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right]. \quad (6)$$

Pozostałe parametry testu tribologicznego na nano/microtesterze UNMT były następujące: amplituda ruchu posuwisto-zwrotnego 1 mm, częstotliwość 25 Hz, czas trwania testu 30 min, całkowita liczba cykli 45000, droga tarcia 90 m, prędkość



liniowa w środkowym położeniu 50 mm/s. Rejestrowano współczynnik tarcia i emisję akustyczną. Zmierzono także średnicę śladu zużycia na kulkach. Równocześnie wykonano profilogramy śladów wytartych przez te kulki na stalowych płytkach, stosując Profilometr PGM-1C (IZTW, Kraków, Polska) pokazany na rysunku 8.



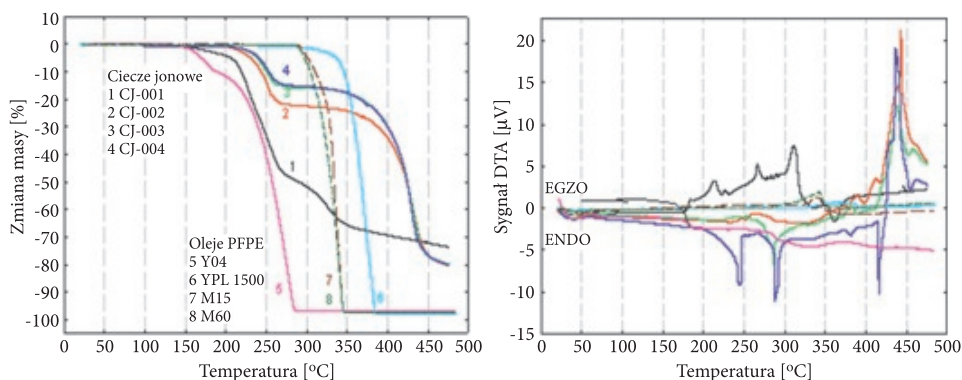
Rys. 8. Profilometr PGM-1C

Umożliwiło to obliczenie przybliżonej wartości zużycia objętościowego stalowej płytki. Do obliczeń stosowano średnie wartości szerokości i głębokości wytartych na płytkach ścieżek uzyskane z trzech pomiarów (środkowy i dwa skrajne oddalone o  $\sim 0,2$  mm od końca rysy) w dwóch jednorodnych testach. Kulki o średnicy 3,2 mm wykonane były ze stali AISI52100 (odpowiednik stali ŁH-15) o podobnych parametrach co kule stosowane w aparacie 4-kulowym. Jako próbki dolne (oscylujące) zastosowano płytki wzorcowe wykonane wg GOCT 9038-73 o chropowatości powierzchni  $R_a = 0,01-0,02 \mu\text{m}$  i twardości 62HRC. Stosując mikroskop SEM/EDAX (Quantum — Holandia), wykonano analizy EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*) powierzchni płytek przed testami tribologicznymi i po testach tribologicznych — zidentyfikowano zmiany ich składu chemicznego spowodowane interakcją pomiędzy stalową powierzchnią a cieczą smarującą.

#### 4. Wyniki badań oraz ich analiza

Na rysunku 9 przedstawiono porównanie krzywych TG i DTA wszystkich badanych cieczy jonowych i olejów perfluoropolieteryowych. Na tym rysunku umieszczono również dla porównania krzywe TG i DTA cieczy jonowej CJ001 różniące się od cieczy CJ002 tylko anionem  $[\text{BF}_4]^-$ . Tę ciecz wykluczono z dalszych rozważań opisanych w tym artykule. Ciecz CJ001 była najbardziej podatna na utlenianie

o czym świadczą szerokie piki rozkładu na krzywych DTA, które pojawiły się już w temperaturze  $\sim 180^{\circ}\text{C}$  (rys. 9).



Rys. 9. Zestawienie wyników analiz termicznych cieczy jonowych i olejów perfluoropolieteryowych (TG/DTA)

Z porównania krzywych TG i DTA wynika, że ciecze jonowe CJ002, CJ003 i CJ004 nie ulegają procesowi parowania w stopniu mierzalnym zastosowaną techniką pomiarową z jednoczesnym utlenianiem tlenem atmosferycznym. Gazyfikacja (ubytek masy) tych cieczy jonowych rozpoczyna się w temperaturach z przedziału  $200\text{--}400^{\circ}\text{C}$  i kończy w  $\sim 450^{\circ}\text{C}$ . Próbkę traci  $\sim 60\text{--}80\%$  swej masy. Termoliza tych cieczy zachodzi w dwóch etapach wyraźnie rozdzielonych ( $\sim 250^{\circ}\text{C}$  i  $\sim 430^{\circ}\text{C}$ ). Duże podobieństwo krzywych TG/DTA cieczy jonowych CJ002, CJ003 i CJ004 jest wynikiem ich podobnej struktury. Pierwszy etap częściowej dekompozycji tych cieczy jest związany prawdopodobnie z oderwaniem fragmentu O-alkilowego od kationu. Inny jest przebieg termolizy olejów PFPE. Mimo podobieństwa składu chemicznego i struktury, substancje te różnią się znacznie między sobą odpornością na wysokie temperatury. Najlepszy pod tym względem okazał się olej Fomblin YPL1500 o rozgałęzionej strukturze i największej lepkości ze wszystkich badanych cieczy. Porównywalną odporność termiczną wykazały oleje o strukturze liniowej M60 i M15 o dużej lepkości (lecz znacznie mniejszej od oleju YPL1500 — tab. 1). Oleje te wytrzymują ogrzewanie w obecności powietrza bez zmiany masy i wymiany ciepła z otoczeniem do niemal  $300^{\circ}\text{C}$ . Powyżej tej temperatury, w przeciwieństwie do cieczy jonowych, uległy szybkiej i kompletnej dekompozycji i gazyfikacji, tzn. jedynymi produktami rozkładu były gazy. W wysokich temperaturach utlenianie może dominować, co skutkuje pojawieniem się egzotermicznych pików na krzywych DTA. Najmniej odporny termicznie był olej Y04 o rozgałęzionej strukturze, lecz bardzo małej lepkości. Ulegał on szybkiej gazyfikacji począwszy od  $150^{\circ}\text{C}$ . Rozkład tej substancji skończył się już w  $\sim 280^{\circ}\text{C}$ , a w całym zakresie temperatur miał charakter endotermiczny (z pochłonięciem energii).

W tabeli 1 zgromadzono wybrane wyniki oceny podstawowych właściwości fizycznych i powierzchniowych badanych smarów, tj. gęstości  $\rho_{25}$  w 25°C, lepkości absolutnej  $\eta_{25}$  w 25°C i  $\eta_{100}$  w 100°C, indeksu viskozowego  $VI$ , napięcia powierzchniowego  $\sigma_{25}$  w 25°C i  $\sigma_{100}$  w 100°C oraz maksymalnego dynamicznego kąta zwilżania  $\theta_{25}$  w 25°C i  $\theta_{100}$  w 100°C (KSV Sigma701), a także statycznego kąta zwilżania na stalowych płytkach  $\theta_{s25}$  w 25°C i  $\theta_{s60}$  w 60°C (KSV CAM100).

TABELA 1

Zestawienie wyników oceny właściwości fizycznych i powierzchniowych

Parametr Smar	$\rho_{25}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$\eta_{25}$ [mPa·s]	$\eta_{100}$ [mPa·s]	$VI$ [-]	$\sigma_{25}$ [mN/m]	$\sigma_{100}$ [mN/m]	$\theta_{25}$ [°]	$\theta_{100}$ [°]	$\theta_{s25}$ [°]	$\theta_{s60}$ [°]
CJ 002	1,308	102,02	8,81	104	26,105	22,310	23,28	11,58	28,43	23,10
CJ 003	1,354	76,01	7,65	156	26,432	23,776	17,20	6,57	35,58	23,85
CJ 004	1,334	72,53	7,65	170	27,569	23,938	16,86	5,74	32,88	25,22
YPL1500	1,908	1879,72	62,71	134	17,634	14,198	53,01	22,48	49,01	34,63
Y04	1,868	60,04	5,99	56	16,880	11,115	0,00	0,00	23,92	19,66
M60	1,828	697,42	123,67	392	18,237	14,930	28,74	0,00	36,84	32,09
M15	1,822	224,49	36,04	306	20,522	13,504	25,81	9,05	35,75	28,32

W tabeli 2 zgromadzono najistotniejsze parametry oceny tribologicznej cieczy jonowych i olejów PFPE, mianowicie: obciążenie zacierające  $P_t$ , graniczne obciążenie zużycia  $G_{oz150}$  i naciski jednostkowe po zatarciu  $p_{oz}$ , tzn. parametry uzyskane na aparacie 4-kulowym oraz ustabilizowaną wartość współczynnika tarcia  $\mu$  i odpowiadające temu wartości emisji akustycznej procesu tarcia  $e$ , średnią średnicę śladu zużycia na kulce  $d_k$ , średnią wartość głębokości i szerokości śladów wytartych na płytkach —  $w_r$  i  $g_r$ , a także średnie objętościowe zużycie płytek  $Z_o$ , tj. parametry uzyskane na UNMT. Ze względu na objętość pracy ograniczono się do przedstawienia tylko parametrów uzyskanych przy obciążeniu 150 N.

TABELA 2

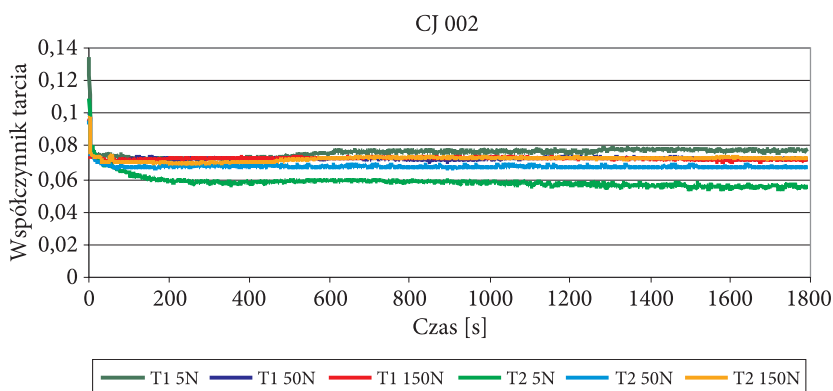
Zestawienie wyników badań tribologicznych

Parametr Smar	$\mu$ [-]	$e$ [v]	$d_k$ [μm]	$w_r$ [μm]	$g_r$ [μm]	$Z_o$ [μm <sup>3</sup> ]	$P_t$ [N]	$G_{oz150}$ [N/mm <sup>2</sup> ]	$p_{oz}$ [N/mm <sup>2</sup> ]
CJ 002	0,070	0,05-0,20	272	268,0	0,525	70350,0	3435,6	3616,2	4165,5
CJ 003	0,075	0,05-0,20	283	302,0	0,800	120800,0	2842,6	2941,9	2852,9
CJ 004	0,075	0,05-0,15	280	276,5	0,720	99540,0	3006,2	3060,7	3006,4
YPL 1500	0,14/0,11	1,30/0,30	476	450,0	2,485	559125,0	1840,5	1324,8	4957,3

cd. tabeli 2

Y04	0,09/0,13	0,10/1,60	254 416	242,5 428	0,815 3,150	98818,8 674100,0	940,7	1811,1	3291,2
M60	0,12/0,08	0,65/0,10	597	476,0	3,090	735420,0	613,5	1607,2	4739,4
M15	0,13/0,08	0,75/0,15	586	549,5	3,845	1056413,8	531,7	1517,9	4957,3

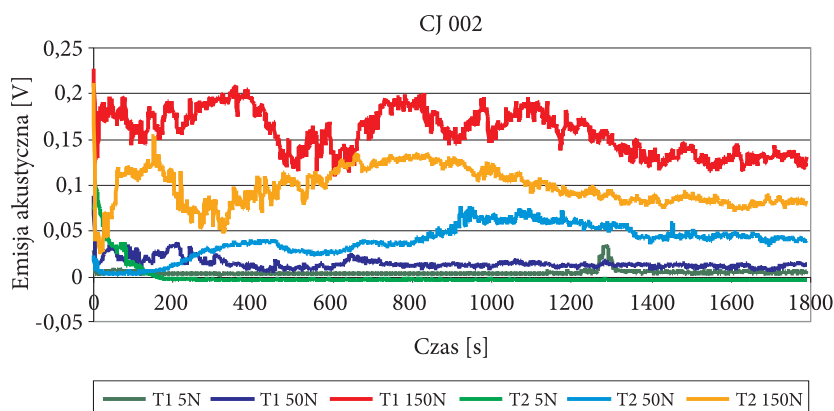
Z przedstawionych wyników badań widać, że najlepsze efekty smarownicze, stabilne w całym zakresie referencyjnym, zapewniły ciecze jonowe. Uzyskane przez nie wartości współczynników tarcia były zbliżone niezależnie od zastosowanego obciążenia 5 N, 50 N lub 150 N. Efekty akustyczne, charakteryzujące m.in. ciągłość smarowania w ruchu posuwisto-zwrotnym, również były podobne i narastały wraz ze zwiększeniem obciążenia — co jednak nie wpływało znacząco na zmianę wartości współczynnika tarcia. Na rysunkach 10 i 11 przedstawiono przykładowe charakterystyki  $\mu = f(t)$  i  $e = f(t)$  dla CJ 002, która okazała się najlepsza ze wszystkich badanych smarów pod względem właściwości tribologicznych.



Rys. 10. Wpływ obciążenia pary trącej uniwersalnego tribotestera UNMT (CETR — USA), smarowanej cieczą jonową CJ002, na wartość i przebieg współczynnika tarcia w funkcji czasu  $\mu = f(t)$

W przypadku smarowania cieczą jonową CJ002 uzyskano na UNMT najmniejsze zużycie górnej kulki określone średnicą śladu zużycia  $d_k$  (tab. 2 — 272  $\mu\text{m}$ ) i najmniejsze objętościowe zużycie stalowej płytki (tab. 2 — 70350  $\mu\text{m}^3$ ). Uzyskane na UNMT wyniki badań korelowały z wynikami badań przeprowadzonych na aparacie 4-kulowym. Parametry smarnościowe cieczy jonowej CJ002 były najlepsze i najbardziej stabilne ze wszystkich badanych smarów. Ciecze jonowe CJ003 i CJ004 również charakteryzowały się stabilnymi i praktycznie lepszymi parametrami smarnościami od olejów PFPE, mimo znacznie mniejszej od nich lepkości (tab. 1).

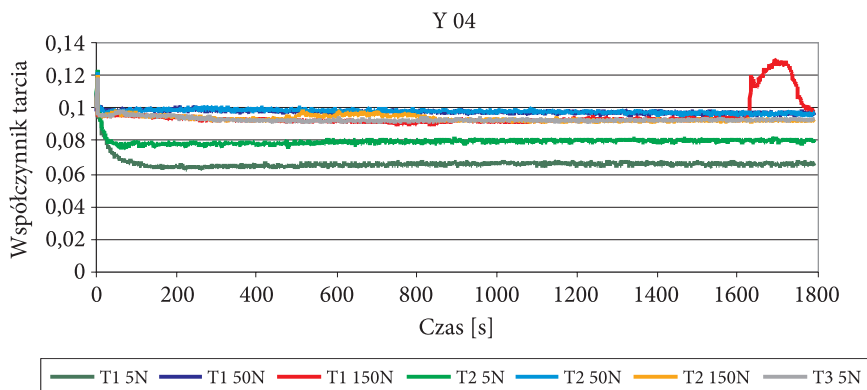
W przypadku smarowania olejami perfluoropolietrowymi (PFPE) rejestrowano znaczne zróżnicowanie uzyskiwanych wyników, szczególnie w badaniach na



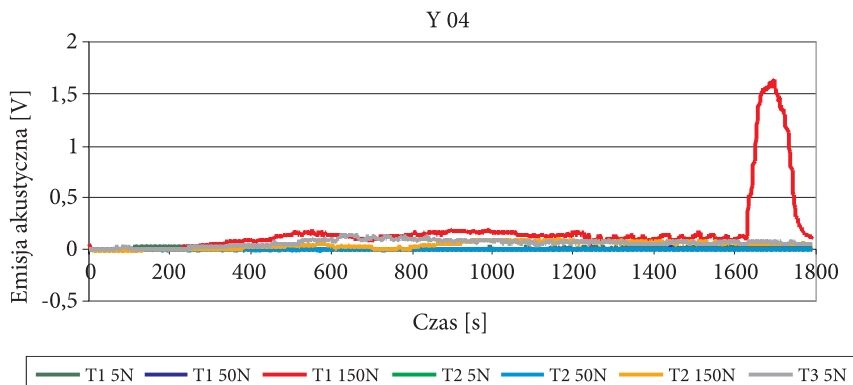
Rys. 11. Wpływ obciążenia pary trącej uniwersalnego tribotestera UNMT (CETR — USA), smarowanej cieczą jonową CJ002, na wartość i przebieg emisji akustycznej w funkcji czasu  $e = f(t)$

UNMT. W przypadku olejów Fomblin PFPE YPL1500, M60 i M15 współczynnik tarcia był znacznie większy na początku procesu i następnie stabilizował się na niższym poziomie, lecz wyższym od tego dla cieczy jonowych (tab. 2). Podobnie wyglądała charakterystyka emisji akustycznej w funkcji czasu. Olej PFPE YPL1500 o strukturze rozgałęzionej i największej lepkości miał równocześnie najmniejsze (z tych trzech olejów) wartości parametrów zużyciowych, tzn. średnicę śladu zużycia górnej kulki  $d_k$  i zużycie objętościowe  $Z_o$ , które były jednak wielokrotnie większe od wartości uzyskanych dla cieczy jonowych. Zupełnie inaczej zachowywał się olej Fomblin PFPE Y04 o najniższej lepkości ( $\eta_{25} = 60,04$  mPas i  $\eta_{100} = 5,99$  mPas — tab. 1) i z najgorszym indeksem viskozowym  $VI = 56$ . Smar ten wytwarzał najniższe ze wszystkich olejów PFPE opory tarcia wewnętrznego i sprawiał, że przy małych obciążeniach i w krótszym czasie stwarzał łagodne warunki pracy węzła tribologicznego kulka–płaszczyzna, podobnie jak badane cieczy jonowe. Jednak przy większym obciążeniu i w przedłużonym czasie, gdy lepkość tego oleju znacznie się obniżyła w wyniku generowanego ciepła tarcia i równocześnie znacząco spadło napięcie powierzchniowe tego oleju (tab. 1), poniżej pewnych granic optymalnych dla wytworzenia filmu olejowego o odpowiedniej grubości stabilne warunki smarowania uległy drastycznemu pogorszeniu. Taki przebieg procesu tarcia stalowego styku kulka–płaszczyzna przedstawiono na rysunkach 12 i 13.

W badaniach na aparacie 4-kulowym potwierdzono niezadowalające właściwości smarnościowe wszystkich referencyjnych olejów PFPE. Miały one dużo niższe, w porównaniu z cieczami jonowymi, wartości obciążenia zacierającego  $P_p$ , charakteryzującego wytrzymałość filmu granicznego, tzn. właściwości przeciwzatarciowe, i znacznie mniejsze wartości parametru  $G_{0z150}$  charakteryzującego właściwości przeciwzużyciowe. Po przekroczeniu wartości  $P_t$  przy liniowo narastającym obciążeniu następuje dalsze zużywanie i chwilowy spadek nacisków jednostkowych. W efekcie



Rys. 12. Wpływ obciążenia pary trącej uniwersalnego tribotestera UNMT (CETR — USA), smarowanej olejem PFPE Y04, na wartość i przebieg współczynnika tarcia w funkcji czasu  $\mu = f(t)$

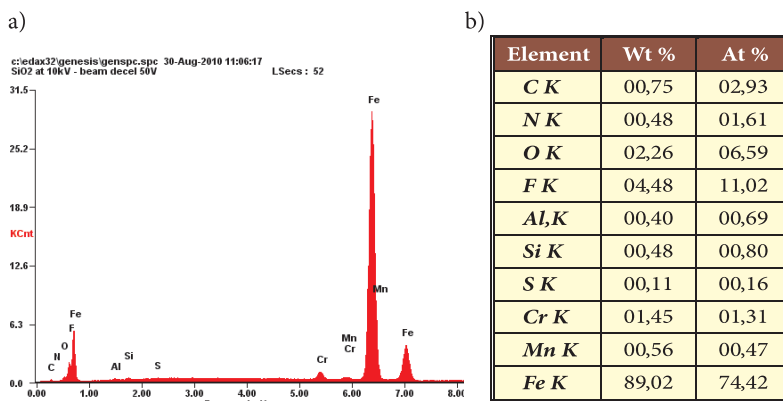


Rys. 13. Wpływ obciążenia pary trącej uniwersalnego tribotestera UNMT (CETR — USA), smarowanej olejem PFPE Y04, na wartość i przebieg emisji akustycznej w funkcji czasu  $e = f(t)$

elastohydrodynamiczny film oleju może łatwo się odbudować. Stwierdzono, że pod tym względem skuteczniejsze były oleje PFPE, które uzyskały wyższe wartości parametru  $p_{oz}$  niż ciecze jonowe (tab. 2). Prawdopodobnie w tym momencie odgrywa rolę znacznie mniejsze napięcie powierzchniowe olejów PFPE niż cieczy jonowych. Jednak w dłuższym okresie przerwanie filmu olejowego o zbyt małej lepkości jest ponownie możliwe i ma gwałtowny charakter (rys. 12).

W celu ustalenia możliwości zaistnienia tribochemicznych reakcji w procesie tarcia przeprowadzono badania składu chemicznego powierzchni tarcia płytek stalowych przed testem tribologicznym i po teście na tribotesterze UNMT. Do tego celu użyto elektronowy mikroskop skaningowy z możliwością analizy energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego SEM/EDXA. W ścieżkach po próbach tarcia rejestrowano, oprócz składników stopowych stali narzędziowej, z której wykonane były badane płytki wzorcowe (C, Si, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu i Al), również znaczną ilość

(wt% i At%) nowych pierwiastków pochodzących z cieczy smarujących, co wydaje się potwierdzać zaistnienie tribochemicznych reakcji. Na rysunku 14 przedstawiono przykładowo spektrum EDS (*energy dispersive X-ray spectrometry*) oraz wyniki mikroanalizy składu chemicznego ścieżki tarcia na płycie smarowanej cieczą jonową CJ003 pod obciążeniem 150 N w teście na UNMT.



Rys. 14. Przykład wyników analiz z SEM/EDXA: a) spektrum EDS; b) wyniki mikroanalizy składu chemicznego płytki smarowanej CJ003 (UNMT — obciążenie 150 N, częstotliwość 25 Hz, czas 30 min, amplituda 1 mm)

Jak widać, na powierzchni tarcia zarejestrowano obecność tlenu O i fluoru F, tj. pierwiastków nierejestrowanych na powierzchniach materiału rodzimego niepoddanego procesowi tarcia. Wymienione pierwiastki są budulcem zarówno cieczy jonowych jak i olejów PFPE. Oprócz tego w obu rodzajach cieczy występuje węgiel C, a w cieczach jonowych ponadto azot N, wodór H i siarka S. Analizując szczegółowo wszystkie uzyskane wyniki analizy EDS, można wnioskować zaistnienie interakcji tribochemicznych zarówno w przypadku smarowania stali cieczami jonowymi jak i olejami PFPE. W pierwszym przypadku widać wyraźnie oddziaływanie powierzchni tarcia z fluorem i tlenem oraz częściowo z azotem i z siarką, a raczej z całym anionem  $[N(CF_3SO_2)_2]^-$ . W przypadku olejów PFPE oddziaływanie fluoru z powierzchnią stali było również rejestrowane, ale na niższym poziomie niż w cieczach jonowych. Zatem o lepszych właściwościach smarnościowych cieczy jonowych niż olejów PFPE, w warunkach zrealizowanych badań, decydowało z jednej strony skuteczne oddziaływanie anionu cieczy jonowej ze stalową powierzchnią, ale z drugiej strony ważne znaczenie miał prawdopodobnie optymalny zestaw właściwości lepkościowych i powierzchniowych oraz wynikających z jonowej budowy tych cieczy, w tym znacznej polarności i oddziaływania sił molekularnych pomiędzy dużymi jonami cieczy i molekułami ciała stałego, ułatwiających tworzenie adsorbowanego na powierzchni metalu filmu granicznego.

## 5. Wnioski

Uzyskane wyniki badań pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

- oceniane ciecze jonowe na bazie 1-alkilo-3-alkoksymetyloimidazolu z anionem bis(trifluorometylosulfonylo)imidowym lepiej smarowały styk stal/stal, generując niższy współczynnik tarcia i mniejsze zużycie, aniżeli markowe oleje perfluoropolieteryowe;
- częściowa dekompozycja cieczy jonowych w  $\sim 250^{\circ}\text{C}$  nie przeszkadzała w ich stosowaniu jako smarów — fakt ten może nawet mieć pozytywne znaczenie tribologiczne również w podwyższonych temperaturach, biorąc pod uwagę ich większą końcową trwałość termiczną niż olejów PFPE, co należałoby zbadać w tribologicznych testach wysokotemperaturowych;
- ciecze jonowe tworzą w procesie tarcia bardziej trwałe adsorbowany film graniczny niż oleje PFPE, który jest z jednej strony wynikiem budowy jonowej tych cieczy umożliwiającej oddziaływanie znacznych sił między dużymi i niesymetrycznymi jonami, w tym występowanie znacznej polarności cieczy, a z drugiej strony możliwego współoddziaływania anionu ze smarowaną powierzchnią;
- rezultaty badań wykazały stabilność pracy cieczy jonowych niezależnie od obciążenia i rodzaju smarowania; funkcjonowały one bardzo dobrze w warunkach smarowania granicznego i równie dobrze w warunkach smarowania elastohydrodynamicznego i hydrodynamicznego.

W kolejnych etapach oceny wybranych cieczy jonowych jako nowych smarów będą przeprowadzone badania oddziaływania korozyjnego tych cieczy na metale oraz badania adsorpcji i chemisorpcji, z wykorzystaniem nowoczesnej aparatury (m.in. QCM — *quartz microbalance*, FMC — *flow microcalorimetry*, FTIR — *fourier transmission infrared spectroscopy*).

Praca naukowa finansowana ze środków MNiSzW na naukę w latach 2007-2011 jako projekt rozwojowy OR00002904.

Artykuł wpłynął do redakcji 15.02.2012 r. Zweryfikowaną wersję po recenzji otrzymano w listopadzie 2012 r.

### LITERATURA

- [1] P. WASSERSCHIED, T. WELTON (eds.), *Ionic Liquids in Synthesis. Second Completely Revised and Enlarged Edition*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA Weinheim 2008.
- [2] YE CHENGFENG, LIU WEIMIN, CHEN YANGXIA, YU LAINGUI, *Room temperature ionic liquids: a novel versatile lubricants*, Chemical Communication, 21, 2001, 2244-2245.
- [3] WANG HAIZHONG, LU QIMING, YE CHENGFENG, LIU WEIMIN, CUI ZHAOJIE, *Friction and wear behaviours of ionic liquid of alkyimidazolium hexafluorophosphates as lubricants for steel-steel contact*, Wear, 256, 2004, 44-48.



- [4] J. QU, J.J. TRUHAN, S. DAI, H. LUO, P.J. BLAU, *Ionic liquids with ammonium cations as lubricants or additives*, Tribology Letters, 22 (3), 2006, 207-214.
- [5] AKIHITO SUZUKI, YOSHIHORO SHINKA, MASUBUMI MASUKO, *Tribological characteristics of imidazolium-based room temperature ionic liquids under high vacuum*, Tribology Letters, 27, 2007, 307-313.
- [6] JUN QU, P.J. BLAU, SHENG DAI, HUI MIN LUO, H.M. MEYER III, *Ionic liquids as novel lubricants and additives for diesel engine applications*, Tribology Letters, 35, 2009, 181-189.
- [7] Polish Patent: Imidazolium ionic liquids and production manner of imidazolium ionic liquid (PL203064-31.08.2009 WUP 08/09).
- [8] T.J. KAŁDOŃSKI, CZ. PAKOWSKI, D. OZIMINA, T. KAŁDOŃSKI, *Comparative investigations superficial and lubricating ability properties of petroleum products and ionic liquids*, Proceedings of the 2<sup>nd</sup> European Conference on Tribology — ECOTRIB'2009, June 7-10, Pisa, Italy, 2009, 553-558.
- [9] T.J. KAŁDOŃSKI, T. KAŁDOŃSKI, *Lubricity and surface properties of selected imidazolium based ionic liquids*, Proceeding of the 5<sup>th</sup> International Conference — BALTRIB'2009, November 19-21, Kaunas, Lithuania, 2009, 21-26.
- [10] Fomblin PFPE Lubricants Solvay Solexis informatory.
- [11] Perfluoropolyethers A Unique Source for High Performance PFPE Lubricants, www.solvaysolexis.com.
- [12] M. MASUKO, W.R. JONES JR., L.S. HELMICK, *Tribological characteristics of perfluoropolyether liquid lubricants under soliding conditions in high vacuum*, NASA™ — 106257, 1993.
- [13] W.R. JONES JR., *Properties of perfluoropolyethers for space applications*, NASA™ — 106616, 1994.
- [14] T.J. KAŁDOŃSKI, Ł. GRYGLEWICZ, M. STAŃCZYK, T. KAŁDOŃSKI, *Badanie właściwości powierzchniowych i smarnościowych wybranych olejów perfluoropolieterowych*, Biul. WAT, 3, 2011, 165-183.
- [15] T.J. KAŁDOŃSKI, M. STAŃCZYK, Ł. GRYGLEWICZ, T. KAŁDOŃSKI, *Wstępne badania właściwości smarnościowych i powierzchniowych wybranych cieczy jonowych*, Biul. WAT, 1, 2012.
- [16] Polish Standard: PN-76/C-04147: Research lubricating ability properties of oils and greases.
- [17] *Mały poradnik mechanika*, praca zbiorowa, t. 1, WNT, Warszawa, 1996.

T.J. KAŁDOŃSKI, D. OZIMINA, S. CUDZIŁO, T. DUREJKO,  
K. GOCMAN, D. ZASADA, T. KAŁDOŃSKI

### Comparative investigations of perfluoropolyether oils and selected ionic liquids used as lubricants

**Abstract.** The paper presents the results of comparative investigations of two perfluoropolyether oils of branching structure and two perfluoropolyether oils of linear structure as well as three alkoxyimidoimidazole ionic liquids of diversified long alkyl cation but with the same hydrophobic bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. The investigations of rheological, thermal (TG/DTA), surface — energetical, tribological, profilographometrical and microscope (SEM/EDS) properties have been carried out. It was confirmed that the tested ionic liquids better fulfil a function of grease in steel — steel contact than the tested PFPE.

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

