

Ewa PAWELEC\*, Elżbieta SIWIEC\*

## **PRZEMIANY STRUKTURY SMARÓW PLASTYCZNYCH PO TESTACH TRIBOLOGICZNYCH**

### **CONVERSION OF THE STRUCTURE OF GREASES AFTER TRIBOLOGICAL TESTS**

#### **Słowa kluczowe:**

smar plastyczny, właściwości przeciwzużyciowe, widmo IR, spektrofotometria w podczerwieni, dodatki smarne

#### **Key words:**

grease, antiwear properties, IR spectra, FT-IR spectrophotometry, lubricating additives

#### **Streszczenie**

W artykule przedstawiono wyniki badania składu smarów plastycznych po testach tribologicznych prowadzonych w warunkach stałego obciążenia wężła tarcia.

W tym celu wykonano widma IR smaru wyjściowego i porównano je z widmami uzyskanymi dla smarów po testach tribologicznych. Zidentyfikowano pasma charakterystyczne dla badanych smarów i oceniono zmiany w tych

---

\* Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Pułaskiego 6/10, 26-600 Radom.

zakresach. Uzyskane wyniki wykazały, że właściwości przeciwzużyciowe badanych smarów nie są jedynie funkcją ilościowego udziału dodatków, ale także produktów oksydacji, jakim ulegają składniki smaru.

## WPROWADZENIE

Wzrost wymuszeń generowanych w węzłach tarcia nowoczesnych maszyn i urządzeń wymaga stosowania środków smarowych zapewniających minimalizację zużycia smarowanego skojarzenia. Osiągnięcie wysokiego poziomu właściwości eksploatacyjnych jest realizowane poprzez stosowanie wysokojakościowych komponentów wzbogaconych dodatkami uszlachetniającymi [L. 1, 2]. Za jedno z najważniejszych dodatków uważane są dodatki smarne. Powszechnie przyjmuje się, że to ten rodzaj dodatków jest w głównej mierze odpowiedzialny za ochronę węzła przed zużyciem.

Smary plastyczne, obok olejów, stanowią dużą grupę środków smarowych stosowanych w technice. Są one układami polidispersyjnymi, w których fazę dyspersyjną stanowi olej bazowy, fazę zdyspergowaną – zagęszczacz. Wymagany poziom właściwości eksploatacyjnych zapewniają dodatki uszlachetniające. Smary podlegają działaniu wymuszeń mechanicznych generowanych w węzłach tarcia, które powodują zmiany w ich strukturze przejawiające się obniżeniem właściwości fizyczno-chemicznych i utratą zdolności do zabezpieczania smarowanego węzła tarcia przed zużyciem. Do najważniejszych czynników destrukcyjnych zalicza się między innymi: wysoką temperaturę, kontakt z tlenem (termooksydacja) czy też fizyczną destrukcję pod wpływem działania sił ścinających. Czynniki te są ściśle ze sobą sprzężone, a skutkiem ich oddziaływania są nieodwracalne zmiany w składzie chemicznym środka smarowego. Powoduje to degradację właściwości eksploatacyjnych smarów, co przejawia się między innymi zmianami właściwości lepkościowo-temperaturowych, stabilności termicznej i strukturalnej [L. 3, 4].

Celem pracy było zbadanie składu smarów plastycznych po testach trybologicznych realizowanych w warunkach stałego obciążenia węzła tarcia.

## OBIEKTY I METODY BADAŃ

Obiektami badań była modelowa kompozycja smaru plastycznego otrzymana na bazie oleju mineralnego bez dodatku (M-0) oraz kompozycje zawierające w składzie zróżnicowaną zawartość dodatków smarnych – nieorganicznego z grupy krzemianów (T) i dodatku opartego na organicznych związkach siarki oznaczonego – R. Obok symbolu dodatku podano jego procentową zawartość w smarze.

Badanie właściwości przeciwzużyciowych smarów plastycznych przeprowadzono na aparacie 4-kulowym przy zachowaniu następujących warunków:

prędkość obrotowa wrzeciona – 500 obr./min, obciążenie węzła tarcia – 392,4 N, czas testu – 60 min. Dla każdego środka smarowego wykonano co najmniej trzy biegi badawcze. Po zakończeniu testu demontowano węzeł tarcia, myto kulki w n-heksanie i za pomocą mikroskopu optycznego odczytywano wielkość średnicy śladu zużycia. Za średnicę śladu przyjmowano średnią arytmetyczną wyników z trzech kulek z każdego biegu. Wielkość zużycia mierzono równoległe i prostopadle do śladów tarcia.

Jako miarę właściwości przeciwzużyciowych przyjęto wartość  $G_{oz40}$  obliczoną z zależności uwzględniającej obciążenie węzła tarcia i wielkość średnicy śladu zużycia (d) wyrażone wzorem:

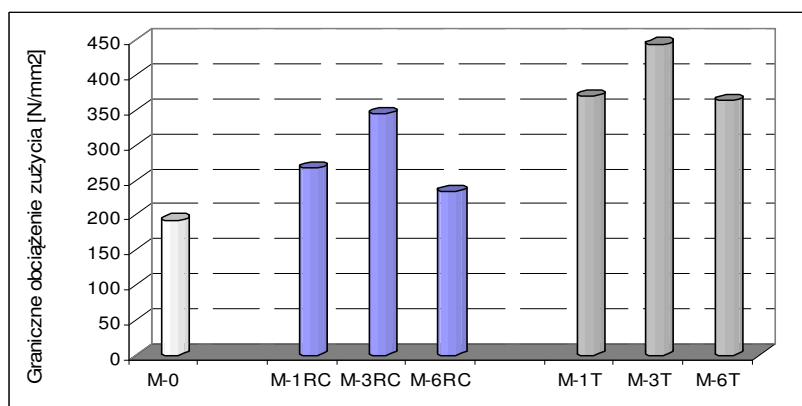
$$G_{oz40} = 0,52 \frac{392,4}{d^2} [N / mm^2].$$

Do badania zmian struktury chemicznej smarów plastycznych zastosowano spektrofotometr FTIR 6200 (firmy Jasco, Japonia). Widma IR wykonano metodą odbiciową z wykorzystaniem selenku cynku, zakres spektralny  $4000 \div 600 \text{ cm}^{-1}$ , rozdzielczość  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

Przed testami tribologicznymi wykonano widma smarów i porównano je z widmami uzyskanymi dla smarów po testach tribologicznych. Zidentyfikowano pasma charakterystyczne dla badanych związków i oceniono zmiany w tym zakresie.

## WYNIKI BADAŃ

Przeprowadzone badania właściwości przeciwzużyciowych wykazały, że zastosowane dodatki smarne w całym zakresie przebadanych stężeń spowodowały wzrost wartości granicznego obciążenia zużycia zmodyfikowanych kompozycji smarowych (**Rys. 1**).



**Rys. 1. Graniczne obciążenie zużycia smarów na bazie oleju mineralnego**

Fig. 1. Limiting load of wear for mineral oil-based greases

Najwyższą skuteczność przeciwzużyciową wykazują smary plastyczne zawierające w składzie dodatek T. Wszystkie zmodyfikowane kompozycje wykazały wzrost wartości granicznego obciążenia zużycia, co świadczy o wzroście skuteczności ochrony smarowanego skojarzenia przed zużyciem. W przypadku smaru zawierającego 3% T wartość  $G_{0z}$  wzrasta o około 130% w porównaniu ze smarem bez dodatku, natomiast 1 i 6% zawartość dodatku podwyższają wartość badanego parametru o około 100%.

Dla smaru zawierającego 1% dodatku R następuje około 40% wzrost wartości granicznego obciążenia zużycia w porównaniu z wartością  $G_{0z}$  dla smaru bez dodatku. Zwiększenie zawartości dodatku do 3% skutkuje znaczącym wzrostem wartości badanego parametru (około 70%). Jest to jednocześnie najkorzystniejsza koncentracja dodatku, w zakresie przebadanych stężeń, zapewniająca najlepsze właściwości przeciwzużyciowe zmodyfikowanego smaru. Wzrost zawartości dodatku do 6% powoduje nieznaczną zmianę wartości badanego parametru w stosunku do smaru niezawierającego dodatku (M-0).

Podjęto próbę wyjaśnienia zróżnicowanej skuteczności działania zmodyfikowanych smarów poprzez analizę składu smaru przed testami i po testach tribologicznych. Do oceny zmiany struktury smarów wykorzystano spektrofotometrię w podczerwieni.

Na pierwszym etapie wykonano widma IR modelowej kompozycji smarowej niezawierającej dodatków (M-0) i kompozycji zmodyfikowanych dodatkiem R (M-R) i dodatkiem T (M-T).

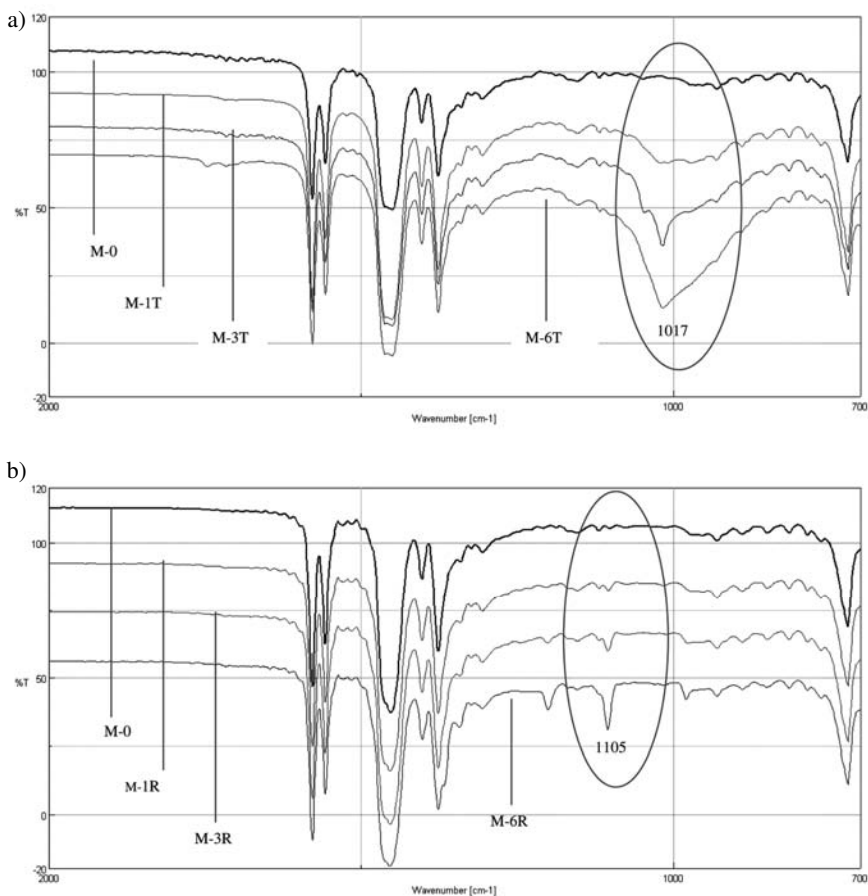
Otrzymane widma IR smarów ze zróżnicowaną zawartością dodatku T przedstawiono na **Rys. 2a**, natomiast smarów ze zróżnicowaną zawartością dodatku R na **Rys. 2b**.

Analizując otrzymane widma, zidentyfikowano pasma spektralne charakterystyczne dla zastosowanych dodatków (**Tab. 1**).

W celu sprawdzenia przydatności analitycznej wymienionych pasm zbadano zależność pomiędzy zawartością dodatków w smarach a wartością absorbancji w wymienionych pasmach spektralnych [**L. 6, 7**]. Dla pasm spektralnych pochodzących od dodatków obliczono, metodą całkowania, powierzchnię pola ograniczonego linią podstawową i krzywą absorpcji, w przedziale charakterystycznych liczb falowych. Zależność pola powierzchni pod analizowanym pikiem od zawartości dodatku w kompozycjach M-R i M-T przedstawiono na **Rys. 3**.

W celu określenia zależności pomiędzy tymi wielkościami uzyskane wyniki poddano analizie statystycznej (za pomocą narzędzi matematycznych dostępnych w arkuszu kalkulacyjnym *Excel*), wyznaczając funkcje krzywych regresji. Równania funkcji przedstawiono łącznie z ich wykresami. Liniowa zależność absorbancji (wyrażona polem powierzchni pod pikiem) od stężenia dodatków jest zgodna z prawem Beera-Lamberta zakładającym istnienie zależności proporcjonalnej pomiędzy polem powierzchni pod pikiem, charaktery-

stycznym dla danego związku, a jego stężeniem w próbce. Wysoki współczynnik  $R^2$  świadczy, że wybór pasm do prowadzenia interpretacji ilościowych dodatku w kompozycji smarowej jest uzasadniony.



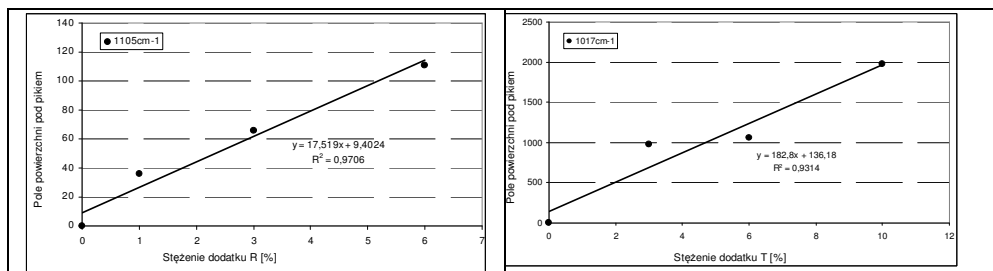
**Rys. 2. Widma IR badanych smarów: a) smaru bez dodatku i z dodatkiem T, b) smaru bez dodatku i z dodatkiem R**

Fig. 2. IR spectra of tested greases: a) grease without the additive and with the additive T, b) grease without the additive and with the additive R

**Tabela 1. Pasma spektralne dodatków [L. 5]**

Table 1. The spectral bands of additives [L. 5]

Rodzaj dodatku	Charakterystyczne pasma spektralne	
	Liczba falowa	Przyporządkowane drgania
T	1017 $\text{cm}^{-1}$	Si-H
R	1105 $\text{cm}^{-1}$	C=S lub S=O

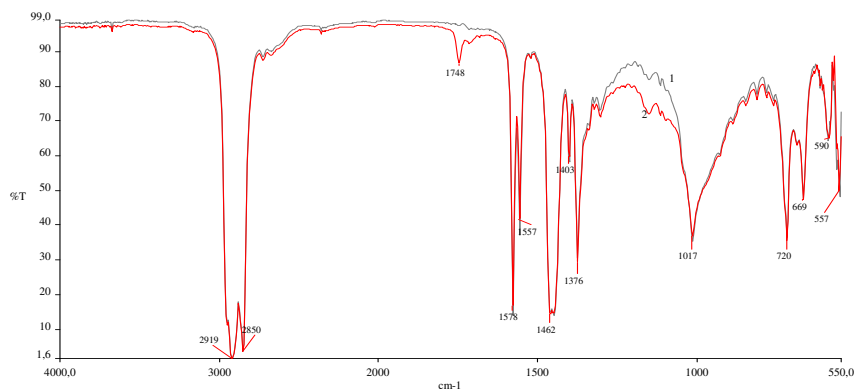


**Rys. 3. Zależność pomiędzy polem powierzchni charakterystycznym dla dodatku R (a) i dodatku T (b) a jego zawartością w smarze**

Fig. 3. The relationship between the surface area of the additive characteristic R (a) and additive T (b) and the content of the lubricant

Opracowaną metodykę oznaczania zawartości dodatków wykorzystano do zbadania zmian struktury chemicznej smarów po testach tribologicznych. W tym celu, po zakończeniu testu, smar wyjmowano z węzła tarcia i poddawano go badaniom z zastosowaniem spektrofotometru FTIR zgodnie z opisaną metodyką badań.

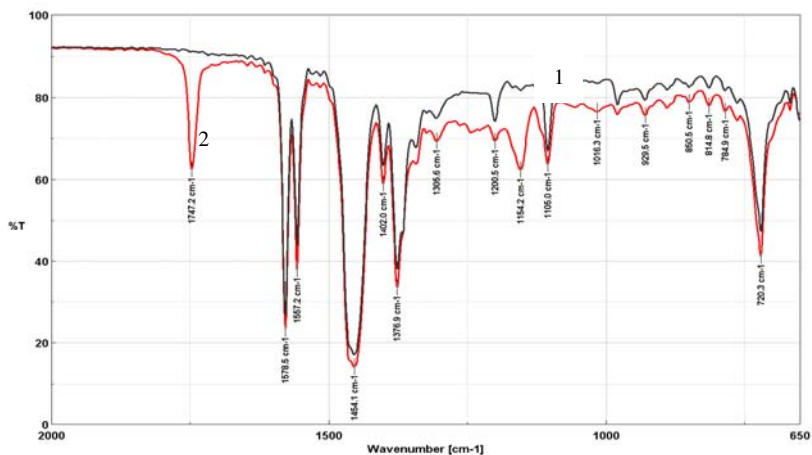
Przykładowe widma smaru zawierającego dodatek T przed i po testach tribologicznych przedstawiono na **Rys. 4**, natomiast na **Rys. 5** przedstawiono widma smarów zawierających dodatek R.



**Rys. 4. Widma smaru M-T przed testem (1) i po teście tribologicznym (2)**

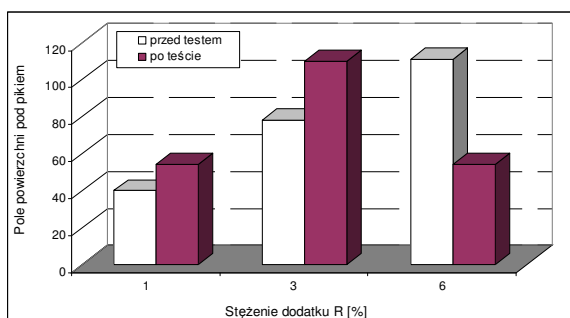
Fig. 4. IR spectra of greases M-T, before (1) and after tribological test

Porównując widma IR smarów przed i po testach tribologicznych, stwierdzono, że w przypadku kompozycji zawierającej dodatek nieorganiczny T zmiany dotyczą przede wszystkim intensywności pasm przy  $1017\text{ cm}^{-1}$ , natomiast dla smaru z dodatkiem R przy  $1105\text{ cm}^{-1}$ . Stwierdzono również pojawienie się pasma z maksimum przy  $1748\text{ cm}^{-1}$ , które jest charakterystyczne dla tlenowych produktów oksydacji [L. 7].

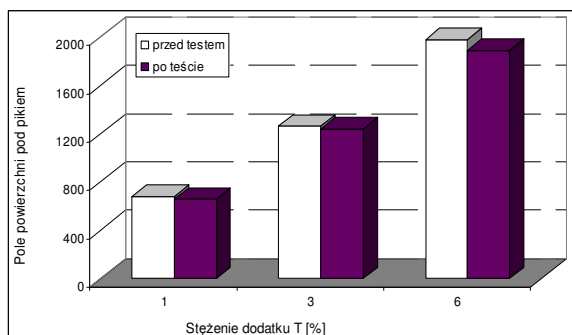


Rys. 5. Widma smaru M-R przed testem (1) i po teście tribologicznym (2)

Fig. 5. IR spectra of greases M-T, before (1) and after tribological test (2)



a) smar z dodatkiem R



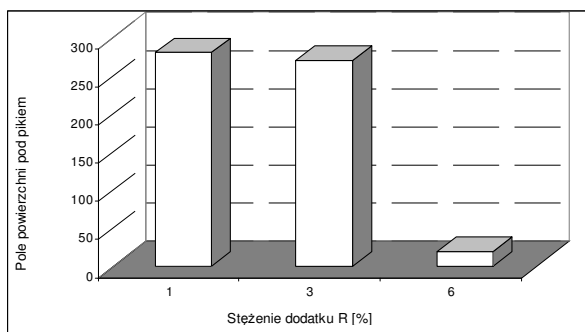
b) smar z dodatkiem T

Rys. 6. Pola powierzchni pod pikiem w funkcji ilości dodatku dla smaru przed testem i po teście tribologicznym

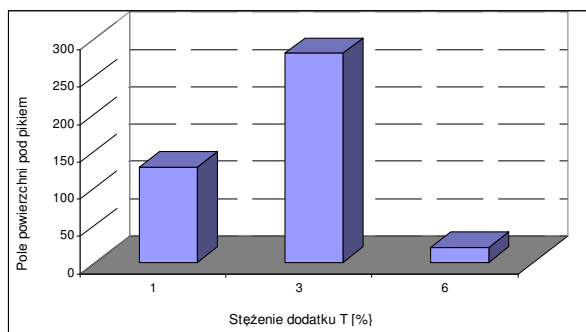
Fig. 6. Surface area under the peak at various concentration of the additives before and after tribological test

Ilościowe zmiany zachodzące w pasmach charakterystycznych dla dodatków smarnych przedstawiono w formie graficznej jako pola powierzchni pod pikami charakterystycznym dla dodatku R i dodatku T (**Rys. 6**).

Na podstawie uzyskanych danych stwierdzono, że w przypadku smarów zawierających 1 i 3% [wag] dodatku R po testach tribologicznych następuje wzrost intensywności pasma z maksimum przy  $1105\text{ cm}^{-1}$ . Może to być związane z pojawieniem się tlenowych produktów utleniania, dla których charakterystycznym, obok pasma z maksimum absorpcji ok.  $1740\text{ cm}^{-1}$  (C=O w estrach i kwasach), jest pasmo ok.  $1100\text{ cm}^{-1}$  charakterystyczne dla grupy -C-O-C-. To powoduje, że pasmo charakterystyczne dla dodatku R jest przysłaniane przez pasmo powstających produktów starzenia. Obniżenie intensywności pasma pochodzącego od dodatku dla smaru zawierającego 6% [wag] dodatku R może świadczyć o wyczerpywaniu się dodatku w teście tribologicznym (**Rys. 6a**).



a) smar z dodatkiem R



b) smar z dodatkiem T

**Rys. 7. Pola powierzchni pod pikiem charakterystycznym dla produktów utleniania w funkcji ilości dodatku dla smaru przed testem i po teście tribologicznym**

Fig. 7. Surface area under the peak specific for oxidation products at various concentration of the additives before and after tribological test



W przypadku smarów zawierających dodatek T po testach tribologicznych nie stwierdzono istotnych zmian w intensywności pasm charakterystycznych dla dodatku w porównaniu z pasmami zidentyfikowanymi dla smarów przed testami (**Rys. 6b**).

Wyznaczono również pola powierzchni pod pikiem charakterystycznym dla produktów utleniania, które pojawiły się w widmach smarów po testach tribologicznych. Uzyskane wartości w funkcji stężenia dodatków R i T przedstawiono na **Rys. 7**.

Z uzyskanych danych wynika, że dla smarów zmodyfikowanych dodatkiem R największa zmiana w paśmie charakterystycznym dla produktów utleniania zachodzi w smarze zawierającym 1 i 3% [wag] tego dodatku. Natomiast nie stwierdzono istotnych zmian wielkości pasma dla smaru zawierającego 6% [wag] dodatku (**Rys. 7a**).

W przypadku smarów zawierających dodatek T największą intensywność pasma charakterystycznego dla produktów utleniania stwierdzono dla smaru zawierającego 3% [wag] dodatku T. Smar zawierający 6% [wag] dodatku T, poddany testowi tribologicznemu, w najmniejszym stopniu ulega procesowi utleniania (**Rys. 7b**).

## PODSUMOWANIE

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że smar zmodyfikowany dodatkiem nieorganicznym T wykazuje najkorzystniejsze właściwości przeciwzużyciowe. Badanie struktury smaru, po testach w warunkach stałego obciążenia węzła tarcia, wykazało brak istotnej zmiany w zakresie spektralnym charakterystycznym dla zastosowanego dodatku smarnego, bez względu na jego ilościową zawartość. Największe zmiany w składzie smarów zachodzą w paśmie charakterystycznym dla produktów utleniania. Dla smaru o najlepszych właściwościach przeciwzużyciowych, określonych wartością granicznego obciążenia zużycia (M-3T), zmiana w paśmie charakterystycznym dla produktów utleniania jest największa.

Brak istotnej zmiany w zawartości dodatku T w smarze (M-3T) po teście tribologicznym może sugerować, że nie bierze on udziału w tworzeniu warstw odpornych na zużycie.

W przypadku smarów zawierających dodatek R stwierdzono zróżnicowane zmiany w paśmie charakterystycznym dla dodatków, co może być związane z powstającymi produktami utleniania. Smar zawierający 3% dodatku R wykazuje najlepsze właściwości przeciwzużyciowe, zmiany w jego strukturze po testach tribologicznych dotyczą zakresu spektralnego charakterystycznego zarówno dla zastosowanego dodatku, jak również dla produktów utleniania.

Uzyskane wyniki badań wskazują, że skuteczność przeciwzużyciowa badanych smarów nie jest jedynie wynikiem działania dodatków smarnych. Nale-

ży uwzględnić powstające produkty oksydacji, które mogą generować powstawanie związków tlenoorganicznych zabezpieczających węzeł tarcia przed zużyciem.

## BIBLIOGRAFIA

1. Liston T.V.: Engine lubricant additives, what they are and how they function. *Lubrication Engineering* 1992, vol. 48, s. 389–397.
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* 6/2009, s. 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, s. 351–354. UMCS, Lublin 2010.
5. Zieliński W., Rajcy A. (red.): Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych. WNT, Warszawa 1995.
6. Handke M., Paluszkiewicz C. (red.): Metoda i techniki pomiarowe w spektroskopii oscylacyjnej. Wyd. Akapit, Kraków 1998.
7. Cygański A.: Metody spektroskopowe w chemii analitycznej. WNT, Warszawa 1997.

## Summary

**This paper presents the results of grease composition analysis when tribological tests are performed under constant load. The analysis was conducted by comparing the IR spectra of grease before and after tribological tests. The changes in the identified spectra characteristic of the greases were used to evaluate changes in the grease structures. The results showed that the anti-wear properties of lubricants tested are both a function of the quantitative contribution of additives and the oxidation products that are components of the grease.**