

**Marcin LIJEWSKI\***, **Volf LESHCHYNSKY\***,  
**Hanna WIŚNIEWSKA-WEINERT\***, **Joanna SULEJ-CHOJNACKA\***

**WPLYW SUBMIKROMETRYCZNYCH CZĄSTEK  
SMARÓW STAŁYCH W WARSTWIE  
WIERZCHNIEJ CZĘŚCI PRACUJĄCYCH  
W PODWYŻSZONYCH TEMPERATURACH  
NA WŁAŚCIWOŚCI TRIBOLOGICZNE**

**INFLUENCE OF SUB-MICROMETRIC SOLID LUBRICANT  
PARTICLES IN THE SURFACE LAYER OF PARTS  
OPERATING AT HIGH TEMPERATURES  
ON THE TRIBOLOGICAL PROPERTIES**

**Słowa kluczowe:**

warstwa wierzchnia, sub-mikrometryczne, tarcie, smary stałe, temperatura, nanocząstka.

**Key words:**

surface layer, sub-micrometric, friction, greases, temperature, nanoparticle.

**Streszczenie**

W wysokich temperaturach tradycyjne środki smarujące tracą swoje właściwości. Opracowanie nowych technologii smarowania i środków smarnych do

---

\* Instytut Obróbki Plastycznej, ul. Jana Pawła II, 61-139 Poznań, Polska, tel. 61 657 05 55, e-mail: marcin.lijewski@inop.poznan.pl

praktycznego zastosowanie w przemyśle jest wyzwaniem wielu krajowych i zagranicznych ośrodków badawczo-naukowych [L. 1, 2].

W artykule opisano procesy tribologiczne: tarcie i zużycie współpracujących układów tribologicznych działających w wysokich temperaturach. Badane pary trące zostały poddane procesowi modyfikacji (impregnacji) jednego z elementów pary trącej – tarczy submikrometrycznymi cząstkami smarów stałych. Właściwości eksploatacyjne wytworzonego filmu smarnego są zależne od właściwości chemicznych i fizycznych skomponowanej substancji smarującej [L. 1].

W pracy przedstawiono morfologię cząstek smarów stałych otrzymanych technologią RCT (*Rolling Cleavage Technology*). Jest to proces rozdrabniania materiałów, w wyniku którego zostaje wytworzona struktura submikrometryczna (frakcja nano i mikro). W wyniku zmiany wielkości cząstek następuje zmiana właściwości danego materiału.

Celem pracy było wyznaczenie wpływu warunków tarcia, rodzaju i morfologii cząstek smarów stałych na proces zużycia. Analiza otrzymanych wyników dowodzi, że smary stałe  $\text{MoS}_2$  i  $\text{WS}_2$  z dodatkiem grafitu obniżają współczynnik tarcia i zużycie elementów współpracujących, powodując wydłużenie ich czasu pracy. Dodatek grafitu powoduje zachowanie właściwości tribologicznych mieszanki smarnej na bazie  $\text{MoS}_2$  i  $\text{WS}_2$  w wyższych temperaturach. Natomiast takie smary stałe jak  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$  i h-BN nie spełniają wymagań tribologicznych dla układów pracujących w wysokich temperaturach.

## WPROWADZENIE

W dziedzinie budowy i eksploatacji maszyn wciąż istotnym zagadnieniem jest poprawa właściwości przeciwzużyciowych i przeciwzatarciowych węzłów kinematycznych. Przeciwdziałanie procesom zużycia i zacierania, które są nieodłącznym skutkiem tarcia, odbywa się poprzez: dobór materiałów konstrukcyjnych i składu środka smarowego oraz obróbkę powierzchniową. Mimo znaczących osiągnięć w dziedzinie nowych materiałów i obróbki powierzchniowej wciąż aktualnym zagadnieniem jest właściwy dobór medium smarowego oraz metod badania jego właściwości tribologicznych [L. 2].

Dla wielu elementów pracujących w trudnych warunkach eksploatacyjnych wprowadzenie smaru płynnego lub plastycznego jest nieskuteczne lub nawet niewskazane. Smary stałe charakteryzujące się zwykle dużą odpornością na naciski, dużą odpornością termiczną i dużą stabilnością chemiczną stosuje się zwykle przy wysokich naciskach. Istotną ich zaletą jest także zmniejszenia korozji tarciowej oraz możliwość ich zastosowanie w dużym zakresie zmian temperatury (np. dla części samolotów od  $-70$  do  $+700^\circ\text{C}$ ). Smary stałe są stosowane również jako dodatki do smarów plastycznych [L. 3–5].

Niektóre smary stałe wykazują płytkową, heksagonalną strukturę krystaliczną i właściwości anizotropowe. Charakteryzują się budową płytkową. Atomy ułożone w płaskich warstwach są związane ze sobą wiązaniami kowalencyjnymi, natomiast pomiędzy warstwami występują siły Van der Waalsa. Wzdłuż tych warstw biegną płaszczyzny poślizgu. Obok grafitu znanych jest wiele innych związków chemicznych o podobnych właściwościach. Powszechne zastosowanie znajdują: azotek boru (h-NB), boraks ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ), mika ( $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ), dwusiarczek molibdenu ( $\text{MoS}_2$ ), dwusiarczek wolframu ( $\text{WS}_2$ ) czy talk ( $\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$ ) [L. 2, 4, 6].

Właściwościami zależnymi od rozmiaru ziaren w materiale jest istnienie wielu mocnych chemicznie wiązań. Delokalizacja elektronów walencyjnych może sięgać odległości znacznie większych od odległości międzyatomowych i może dochodzić do odległości porównywalnych z wielkością strukturalną obiektu (systemu). Struktura materiału może ulegać zmianie wraz ze zmianą rozmiaru. Ograniczenie ruchu elektronów oraz zwiększenie ułamka atomów powierzchniowych może prowadzić do zmian właściwości fizycznych i chemicznych [L. 7, 8]. Istotnym parametrem jest temperatura topnienia. Obniżenie temperatury topnienia jest odwrotnie proporcjonalne do promienia ziarna ( $1/r$ ). Dla wielu materiałów napięcie powierzchniowe jest niezależne, może być jednak oszacowane dzięki pomiarowi temperatury topnienia w funkcji rozmiaru ziaren [L. 9]. Dla nanocząstek wbudowanych w strukturę materiału o sile wiązania nanocząstek decyduje temperatura topnienia [L. 10, 11].

## MAETODYKA BADAŃ

Nowoczesne technologie wytwarzania (np. metalurgia proszków) są stosowane w produkcji wysokiej jakości wyrobów, o długiej trwałości i niezawodności działania w trudnych warunkach eksploatacyjnych (duże obciążenie i duże prędkości poślizgu) przy stosunkowo niskich kosztach wytwarzania. W niektórych przypadkach stosuje się wprowadzenie substancji smarującej na etapie wytwarzania. Jednakże z uwagi na gradację środka smarującego (np. termiczna) efektywność smarowania jest niska. Z tego wyglądu konkurencyjną metodą jest wytworzenie filmu smarującego na powierzchni elementu współpracującego lub wytworzenie w porowatej strukturze (części wykonane technologią metalurgii proszków) warstwy samosmarującej [L. 4, 5].

Badany układ tribologiczny wykonany został z: tarcz – X37CrMoV51, przeciwpróbka –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Tarcza została poddana modyfikacji cząstkami smarów stałych. Obciążenie układu pary trącej wynosiło 5N, prędkość obrotowa 60 obrotów/minutę. Zastosowane smary stałe to:  $\text{MoS}_2$  (Agros Organics New Jersey USA),  $\text{WS}_2$  (Sigma-Aldrich Co. LLC), Grafit ultradrobny (Jak Sp. z o.o. Poland), h-BN (Sigma-Aldrich Co. LLC),  $\text{CaF}_2$  (Performance Materials Poland S.A.) oraz  $\text{BaF}_2$  (Performance Materials Poland S.A.). Smary stałe były poddane procesowi

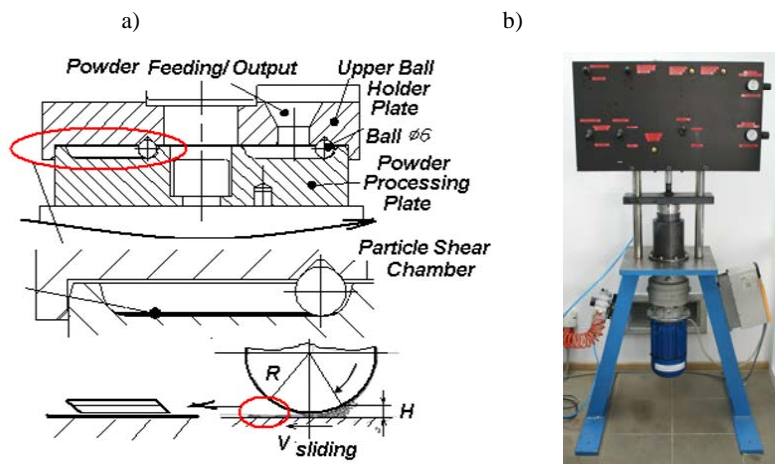
rozdrabniania na NP-1 (ciśnienie 0,3 MPa) w czasie 2 godzin, a następnie przeprowadzono proces wyżarzania w temperaturze 600<sup>0</sup>C w czasie 2 godzin.

Wyżej wymienione właściwości i cechy spowodowały podjęcie pracy związanej ze smarowaniem w wysokich temperaturach wytypowanych par elementów maszyn.

## METODA RCT I ANALIZA SKŁADU CHEMICZNEGO

Istnieje wiele znanych sposobów rozdrabniania materiałów, spośród których najważniejszymi są mechaniczna synteza, reaktywne mielenie czy rozdrabnianie za pomocą wodoru.

Do wytwarzania cząstek grafenopodobnych zastosowano nową metodę zwaną „Rolling Cleavage Technology” [L. 2, 4]. Instytut Obróbki Plastycznej z Poznania posiada duże doświadczenie w procesie wytwarzania nano- i submikrometrycznych cząstek smarów stałych z wykorzystaniem techniki „Rolling Cleavage Technology”. Badania SEM, AFM i TEM potwierdziły, że otrzymany materiał ma strukturę nanometryczną. Proces RCT jako metoda tworzenia nanostruktur jest niewątpliwie bardzo obiecującą formą rozdrabniania oraz dającą duże możliwości generowania określonych parametrów cząstek, co przekłada się na określone właściwości smaru stałego.



Rys. 1. Aparatura do wytwarzania nanocząstek: a) metodą Rolling Cleavage Technology, b) urządzenie NP -1

Fig. 1. Technology schematic (a) of the nanoparticles elamination by Rolling Cleavage Technology, and Rolling Cleavage machine NP -)

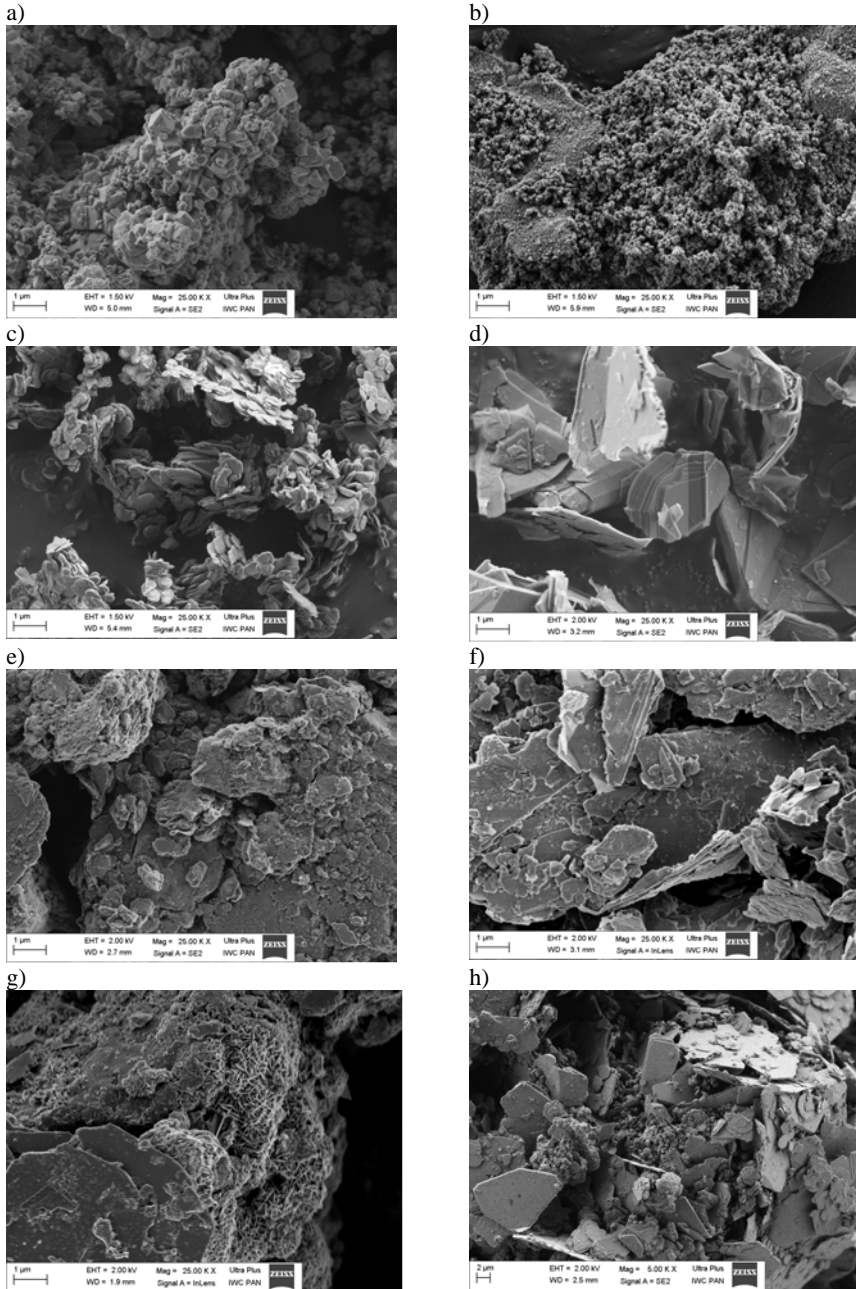
Otrzymywanie nanocząstek grafenopodobnych smarów stałych metodą „Rolling Cleavage Technology” przedstawiono na **Rysunku 1a**. Proszek smaru stałego przeznaczony do procesu rozdrabniania podawany jest do układu po-

między górną i dolną płytą. W tej przestrzeni roboczej umieszczone są kulki (lub rolki). W wyniku wprowadzenia opisanego układu płyt w ruch następuje toczenie się kulek, a w rezultacie redukcja wielkości i złuszczenie się cząstek smaru stałego. Metoda ta pozwala na stałą kontrolę struktury otrzymywanego materiału. Rezultatem jest wytworzenie cząstek grafenopodobnych o wielkości 150–200 nm i grubości 30–50 nm. Proces realizowany jest w urządzeniu NP – 1 (**Rys. 1b**), zaprojektowanym, wykonanym i przetestowanym w Instytucie Obróbki Plastycznej. Urządzenie to zostało objęte ochroną własności intelektualnej przez INOP [**L. 12**].

Jednym z podstawowych elementów (parametrów) geometrycznych określających proszek smaru stałego jest wielkość oraz kształt jego cząstek. Pojęcie cząstki w przypadku smaru stałego nie jest jednoznaczne i w prosty sposób do zdefiniowania. Proszek smaru stałego ma bowiem budowę niejednorodną, a cząstki tworzą często trudne do rozdzielenia większe elementy w postaci aglomeratów czy agregatów (**Rys. 2**).

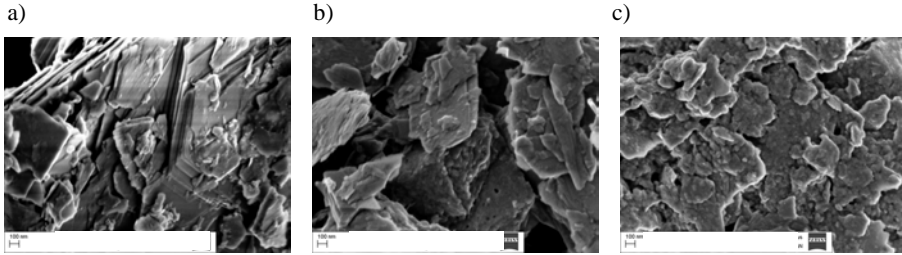
Analiza strukturalna i chemiczna smarów cząstek  $\text{MoS}_2$  i  $\text{WS}_2$  pozwoliła określić wpływ procesu RCT i wyżarzania na właściwości fizyczne i chemiczne. Proces RCT powoduje zmniejszenie frakcji analizowanych materiałów (**Rys. 3 i 4**). Powstają nanocząstki zmieszane ze strukturą mikrometryczną proszku, tworząc submikrometryczny kompozyt proszku. Morfologię cząstek smaru stałego na przykładzie  $\text{MoS}_2$  i  $\text{WS}_2$  przedstawiono na **Rys. 3 i 4**. Analiza strukturalna została przeprowadzona z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM): ZEISS „ULTRA plus” Ultra-High-Resolution Imaging z EDS Bruker Quantax 400. Mielenie proszku smaru stałego w procesie RCT powoduje wytworzenie mikro- i nanocząstek. Widoczna jest struktura warstwowa przedstawionych cząstek. Powstają aglomeraty, w których cząstki o strukturze nanometrycznej otaczają mikrocząstki. Istotnym czynnikiem wpływającym na zdolność do obniżenia współczynnika tarcia jest liczba warstw w wytworzonej nanostrukturze.

Parametry procesu mają istotny wpływ na liczbę warstw w poszczególnych cząstkach: widoczne są rozłożone równomiernie warstwy powiązane siłami van der Waalsa, gdzie cząstki o strukturze nanometrycznej wiążą się siłami adhezji z innymi większymi cząstkami. Takie ułożenie dowodzi o wzajemnym oddziaływaniu między sobą cząstek. Doświadczalnie wykazano, że wzrost liczby nanowarstw w nanocząstce do około 10 powoduje znaczne zmniejszenie współczynnika tarcia. Zaobserwowano efekt przesuwania się względem siebie warstw występujących w nanocząsteczce smaru stałego. Eksperymentalnie wykazano, iż wartość współczynnika tarcia zależy od wielkości nanocząstek, chropowatości powierzchni i ulega zmniejszeniu wraz ze zmniejszeniem rozmiaru cząstek smaru stałego. Przeprowadzony proces wyżarzania powoduje zmianę struktury otrzymanego w procesie RTC materiału z amorficznej na krystaliczną.



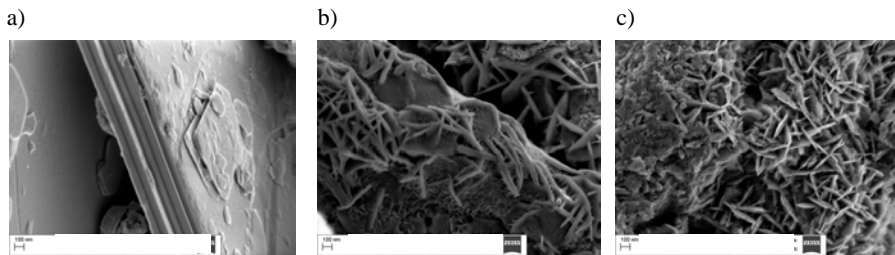
**Rys. 2. Morfologia badanych smarów stałych: a) BaF<sub>2</sub>, b) CaF<sub>2</sub>, c) h-BN, d) grafit, e) MoS<sub>2</sub> po mieleniu i wyżarzeniu, f) MoS<sub>2</sub> produkcyjny, g) WS<sub>2</sub> po mieleniu i wyżarzeniu, h) WS<sub>2</sub> produkcyjny**

**Fig. 2. SEM images of solid lubricant particles: a) BaF<sub>2</sub>, b) CaF<sub>2</sub>, c) h-BN, d) grafit, e) MoS<sub>2</sub> milled, f) MoS<sub>2</sub> commercial, g) WS<sub>2</sub> milled and annealed, h) WS<sub>2</sub> commercial**



**Rys. 3. Morfologia cząstek smaru stałego MoS<sub>2</sub>: a) proszek w stanie pierwotnym, b) po procesie RCT, c) po procesie wyżarzania**

Fig. 3. SEM images of particles MoS<sub>2</sub>: a) virgin powder, b) milled by RCT, c) annealed

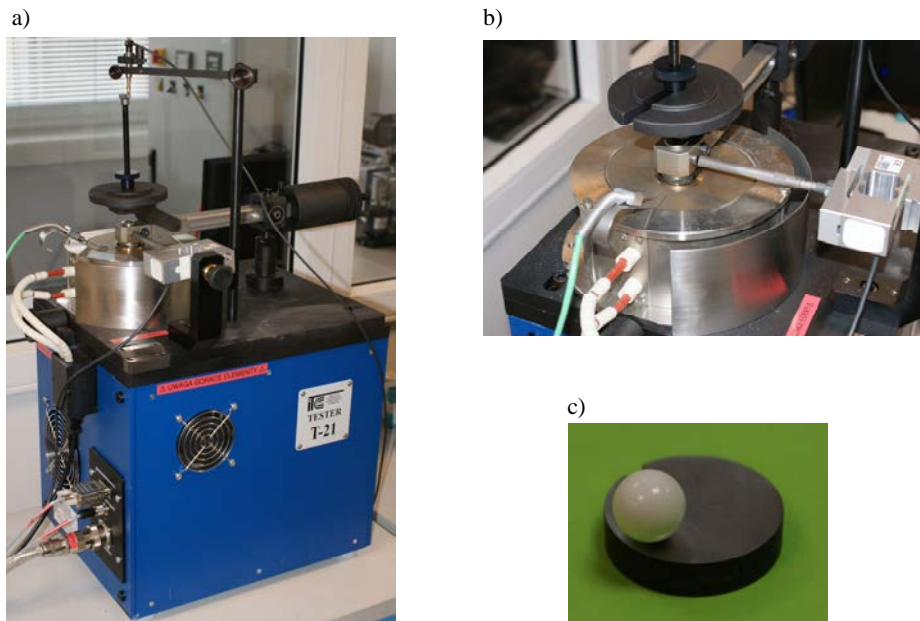


**Rys. 4. Morfologia cząstek smaru stałego WS<sub>2</sub>: a) proszek w stanie pierwotnym, b) po procesie RCT, c) po procesie wyżarzania**

Fig. 4. SEM images of particles WS<sub>2</sub>: a) virgin powder, b) milled by RCT, c) annealed

## BADANIA TRIBOLOGICZNE

Badania tribologiczne przeprowadzono za pomocą testera tribologicznego T-21 (**Rys. 5**). Urządzenie T-21 przeznaczone jest do oceny właściwości tribologicznych materiałów przeznaczonych na elementy trące pracujące w wysokiej temperaturze, a mianowicie służy do zbadania odporności na zużycie i współczynnika tarcia dowolnego skojarzenia materiałowego pracującego w ruchu ślizgowym, w zależności od temperatury otoczenia węzła tarcia, prędkości poślizgu, nacisków powierzchniowych i innych czynników. Skojarzenie składa się z nieruchomej kuli dociskanej do obracającej się z zadaną prędkością tarczy. Tarcza wykonana jest z badanego materiału. Węzeł tarcia umieszczony jest w izolowanej komorze zaopatrzonej w element grzewczy pozwalający na podgrzewanie i utrzymywanie stałej temperatury we wnętrzu komory badawczej.



**Rys. 5.** Wysokotemperaturowy tester tribologiczny T-21: a) widok ogólny testera, b) komora grzewcza urządzenia, c) para trąca

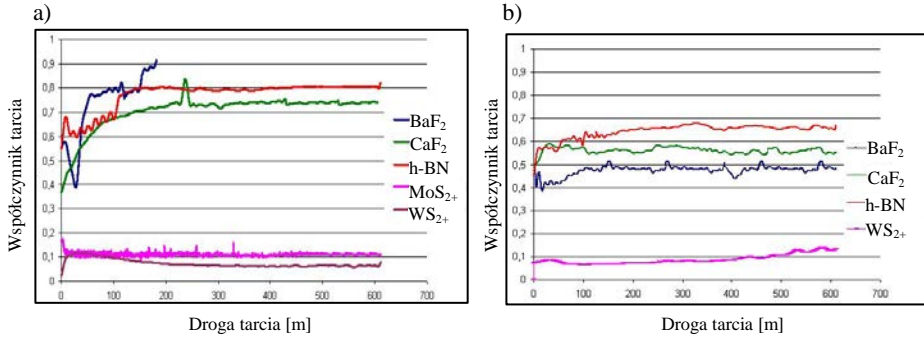
Fig. 5. High temperature friction tester T-21: a) general view, b) heating chamber, c) friction counterparts

## WYNIKI BADAŃ I ICH ANALIZA

Na **Rysunku 6** przedstawiono przykładowe wyniki badań tribologicznych poszczególnych rodzajów substancji smarujących. Wartość współczynnika tarcia dla  $BaF_2$ ,  $CaF_2$ , h-BN dla temperatury pokojowej jest stosunkowo wysoka (0,7–0,9), a w przypadku  $BaF_2$  dochodzi do procesu zatarcia. Natomiast dla  $MoS_2$  i  $WS_2$  z dodatkiem grafitu współczynnik tarcia osiąga wartość maksymalną do 0,1 z jednoczesnym stabilnym przebiegiem. Wzrost temperatury do  $700^\circ C$  spowodował obniżenie współczynnika tarcia dla  $BaF_2$ ,  $CaF_2$  i h-BN do wartości 0,5–0,7 (**Rys. 7**).

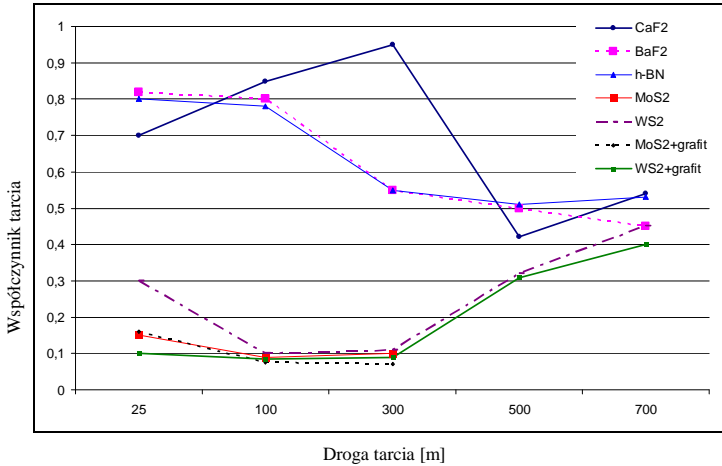
Na podstawie przeprowadzonych badań tribologicznych można stwierdzić, że  $MoS_2$  i  $WS_2$  z dodatkiem grafitu zapewniają doskonałe smarowanie w ekstremalnych warunkach obciążenia, próżni i temperatury (**Rys. 7**). Smary te są stabilnie termicznie oraz odporne na utlenianie w wysokich temperaturach. Dodanie grafitu do smarów stałych ( $MoS_2$  i  $WS_2$ ) podwyższa stabilność termiczną w wyższych temperaturach (**Rys. 8**). Przy dużych obciążeniach





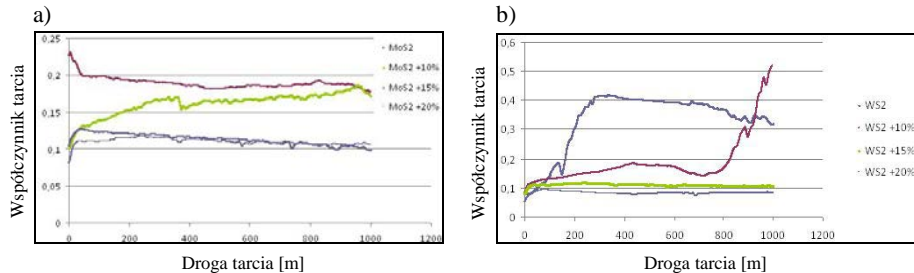
Rys. 6. Przykładowe zależności wartości współczynnika tarcia smarów od drogi tarcia dla temperatur: a) 25°C, b) 700°C

Fig. 6. Examples of the friction coefficient dependences on travel distance at the temperatures: a) 25°C, b) 700°C



Rys. 7. Zależność wartości współczynnika tarcia od temperatury dla poszczególnych smarów stałych

Fig. 7. Effect of temperature on the friction coefficient of studied solid lubricants



Rys. 8. Zależność współczynnika tarcia od drogi tarcia dla smarów stałych z dodatkiem grafitu: a) MoS<sub>2</sub>, b) WS<sub>2</sub>

Fig. 8. The friction coefficient dependences on travel distance for solid lubricants with graphite additives: a) MoS<sub>2</sub>, b) WS<sub>2</sub>

współczynnik tarcia dla  $WS_2$  w rzeczywistości ulega obniżeniu. W przypadku mieszaniny grafitu z cząstkami smarów stałych dochodzi do reakcji tribochemicznych, w których powstające tzw. trzecie ciało smarujące wpływa na obniżenie współczynnika tarcia w porównaniu ze smarami stałymi niezmeszanymi z grafitem. W przypadku  $MoS_2$  nie przeprowadzono badań w temperaturze 500 i 700°C z uwagi na proces oksydacji w wysokich temperaturach.

## WNIOSKI

1. Modyfikacja warstwy wierzchniej siarczkowymi submikrometrycznymi cząstkami  $MoS_2$ , i  $WS_2$  z dodatkiem grafitu wpływa na wzrost trwałości pary trącej i obniżenie współczynnika tarcia.
2. Określono wpływ rodzaju smaru na właściwości tribologiczne. Grafenopodobny  $MoS_2$  zachowuje swoje właściwości smarne do temperatur rzędu 300°C–350°C, natomiast  $WS_2$  500°C do 550°C. Dodatek grafitu do ww. smarów powoduje zachowania właściwości w wyższych temperaturach do około 700°C dla  $WS_2$  i 400°C dla  $MoS_2$ .
3. Na podstawie analiz wyników badań tribologicznych smary stałe, takie jak  $CaF_2$ ,  $BaF_2$  i h-BN nie spełniają wymagań tribologicznych dla pracy w wysokich temperaturach.
4. Przeprowadzony proces wyżarzania powoduje zmianę struktury otrzymanego w procesie RTC materiału z amorficznej na krystaliczną.

Badania strukturalne i tribologiczne wykonano w Instytucie Obróbki Plastycznej w Poznaniu. Realizowana praca i otrzymane wyniki powstały dzięki finansowaniu ze środków siódmego programu ramowego Unii Europejskiej FP7/2007-2013 na podstawie umowy w sprawie przyznania grantu nr 606009, w których zamawiającym są MSP. Praca naukowa dofinansowana ze środków na naukę w latach 2014–2015 przyznanych na realizację współfinansowanego projektu międzynarodowego.

## LITERATURA

1. Leschynsky V., Ignatiev M., Rybak T.: Badania procesu tarcia w wysokich temperaturach pary tuleja-wałek z nanocząsteczkowym smarem stałym, *Obróbka Plastyczna Metali*, t. XX, nr 4, 2009.
2. Wiśniewska-Weinert H.: Kompozyty z siarczkowymi nanocząsteczkami grafenopodobnymi, *Open Access Library, Volume 2 (15) 2012*, 1–184 (in polish).
3. Burakowski T., Wierzchoń T.: *Inżynieria powierzchni metali*. WNT, Warszawa 1995.
4. Lijewski M., Wiśniewski T., Janczak M., Leshchynsky V.: Wpływ procesu azotowania i modyfikacji warstwy wierzchniej nanokompozytem smarów stałych na właściwości tribologiczne i trwałość części układów pracujących w trudnych warunkach eksploatacyjnych, *Obróbka Plastyczna Metali*, t. XXII, nr 3 (2011).

5. Heshmat H.: The Quasi-Hydrodynamic Mechanism of Powder Lubrication. Part III: On Theory and Rheology of Triboparticulates, *Tribol. Trans.*, 1995, 38(2), pp. 269–276.
6. Faraon I.C., Schipper D.J.: Stribeck Curve for Starved Line Contacts, *J. of Tribology*, 2007, 129, 181–187.
7. Heshmat H., Brewe D.E.: On Some Experimental Rheological Aspects of Triboparticulates, *Wear Particles: From the Cradle to the Grave*, D.D. Dowson, C.M. Taylor, T.H. Childs, M. Godet, and G. Dalmaz, eds., Elsevier Tribology Series 21, Elsevier Science Publishers BV (North-Holland), Amsterdam, Netherlands 1992, 357–367.
8. Praca zbiorowa (red. Szczerek M., Wiśniewski M.): *Tribologia i tribotechnika*. Polskie Towarzystwo Tribologiczne, Instytut Technologii Eksploatacji, Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Mechaników Polskich, Radom 2000.
9. Rapaport L., Leshchinsky V., Lvovsky M., Lapsker I., Volovik Yu., Feldman Y., Popovitz-Biro R., Tenne R.: Superior Tribological Properties of Powder materials with Solid Lubricants nanoparticles, *Wear* 255, 2003, 794–800.
10. Lawrowski Z.: *Bezobsługowe łożyska ślizgowe*, Politechnika Wrocławska, Wrocław 2006.
11. Elmoe T.D., Trioli A., Grunwaldt J-D., Pratsinis S.E.: Filtration of nanoparticles: evolution of cake structure and pressure-drop, *Journal of Aerosol Science* 40, 2009, 965–981.
12. Patent pt. Sposób i urządzenie do wytwarzania grafenopodobnych nanocząstek (PCT/PL2010/000090, 21.09.2010 EP 10768086.0 – 2104 06.09.2011).

## Summary

**In the case of high temperatures, traditional lubricating agents lose their properties. An important element is the development of new means of lubrication applicable to industry. The lubrication of systems working at specified intervals becomes an important problem.**

**This article describes the tribological processes of friction and wear of cooperating tribological systems at high temperatures. The studied friction pairs were subjected to a process of modification (impregnation) of the surface with sub-micrometric particles of solid greases. The force of friction and base reaction force of a produced lubricating film are very important and dependent on the chemical and physical properties of particles comprising the lubricating film.**

**The article presents the morphologies of particles of solid greases subjected to RCT (*Rolling Cleavage Technology*). This is a process of comminution of materials, as a result of which there is produced a sub-micrometric structure (grouping of nano- and micro-structures). As a result of the change in the sizes of the particles, there follows a change in the properties of a given material.**

**The aim of this work was the determination of the influence of fiction conditions, type, and morphology of particles of solid greases on the wear process. The presented test results and analysis show that the solid greases MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> with the addition of graphite lower the coefficient of friction and wear of contacting components, causing the extension of the lifetimes of tribological pairings. Simultaneously, the addition of graphite causes the preservation of the tribological properties of the aforementioned greases at higher temperatures. Solid greases: BaF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, and h-BN do not fulfil the tribological requirements for systems working at high temperatures.**