



Badanie właściwości smarnościowych mineralnego oleju bazowego zawierającego nanocząstki heksagonalnego azotku boru i ocena wpływu surfaktantów na ich sedimentację

ARKADIUSZ CHODKIEWICZ¹, TADEUSZ KAŁDOŃSKI²

¹Wojskowa Akademia Techniczna, Szkoła Doktorska,
ul. gen. S. Kaliskiego 2B, 00-908 Warszawa, arkadiusz.chodkiewicz@wat.edu.pl

²Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Inżynierii Mechanicznej,
ul. gen. S. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa, tadeusz.kaldonski@wat.edu.pl

Streszczenie. W artykule przedstawiono wyniki badań właściwości smarnościowych mineralnego oleju bazowego SN150 zawierającego heksagonalny azotek boru (h-BN) o różnej granulacji. Zastosowano azotek boru o rozdrobnieniu cząstek poniżej 100 nm i drugi o rozdrobnieniu poniżej 25 μm . Badania smarnościowe przeprowadzono na aparacie czterokulowym. Metodologię tych badań określono na podstawie dokumentu normatywnego PN-EN ISO 20623:2018-02, który zawiera następujące parametry charakteryzujące smarność: najniższe obciążenie zacierające *ISL* [N], obciążenie zespawania *WL* [N], wskaźnik zużycia pod obciążeniem *LWI* [N], średnią średnicę śladu zużycia *MWSD* [mm] uzyskaną w długotrwałej próbie zużywania pod określonym obciążeniem. Wykonano również krzywą zużycie — obciążenie, tj. zależność średniej średnicy śladu zużycia od obciążenia. Przeprowadzono także badania sprawdzające wpływ wybranych środków powierzchniowo czynnych na przebieg procesu sedimentacji heksagonalnego azotku boru w mineralnym oleju bazowym SN150. Na podstawie przeprowadzonych badań oraz ich analizy stwierdzono, że heksagonalny azotek boru pozytywnie wpływa na właściwości smarnościowe oleju bazowego; lepsze wyniki uzyskano dla nanoazotku boru o rozdrobnieniu poniżej 100 nm. Ustalono także, że problem sedimentacji cząstek stałych heksagonalnego azotku boru rozwiązuje dodatek dyspergatora w postaci imidu kwasu bursztynowego.

Słowa kluczowe: tribologia, smarność, azotek boru, surfaktanty, sedimentacja

DOI: 10.5604/01.3001.0015.3623

1. Wstęp

Istotną cechą charakteryzującą zachowanie substancji smarującej w warunkach tarcia granicznego jest smarność, definiowana jako zespół cech określających właściwości przeciwzużyciowe, przeciwzatarciowe i przeciwтарыciowe cieczy smarującej w określonym węźle tribologicznym. Miarą tej zespołowej właściwości jest trwałość warstwy granicznej. Trwałość możemy oceniać między innymi poprzez badanie procesów zużywania oraz skłonności do zacierania współpracujących elementów [7].

Jednym z kryteriów doboru środków smarnych są właściwości smarnościowe. W skojarzeniach trących wymagane jest zastosowanie substancji smarujących, które zagwarantują zachowanie trwałego filmu granicznego. Gwarancja ta determinowana jest przez coraz wyższe wymagania eksploatacyjne i środowiskowe.

W technice smarowania stosuje się szeroki zakres różnych związków i mieszanin związków chemicznych dodawanych do olejów i smarów bazowych. Jedną z grup takich dodatków są związki o budowie lamelarniej, których przykładem jest heksagonalny azotek boru (h-BN). Badania nad wpływem h-BN na właściwości smarnościowe olejów i smarów plastycznych prowadzone są od wielu lat w Wojskowej Akademii Technicznej [8, 9].

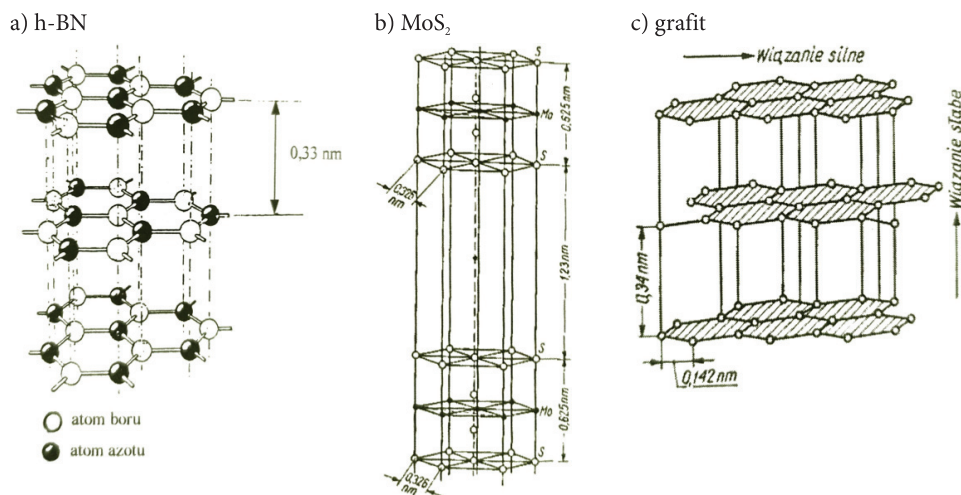
Zasadniczym problemem w przypadku komponowania mieszanin smaru stałego (h-BN) z olejem jest problem jego sedymentacji. Smar stały powinien znajdować się w całej objętości środka smarnego. W literaturze można znaleźć wiele badań dyspersji mikrocząstek heksagonalnego azotku boru w olejach bądź smarach plastycznych [9, 10]. Tylko nieliczne nowe opracowania mówią o nanocząstkach h-BN [1, 22].

W artykule przedstawiono wyniki badań właściwości smarnościowych mikro- oraz nanocząstek heksagonalnego azotku boru jako dodatku uszlachetniającego bazowy olej smarny. Ponadto sprawdzono wpływ wybranych surfaktantów na utrzymanie trwałej dyspersji heksagonalnego azotku boru w oleju bazowym.

2. Problematyka sedymentacji w kontekście heksagonalnego azotku boru

Heksagonalna budowa azotku boru (h-BN), podobna do struktury grafitu i disiarczku molibdenu, umożliwia użycie go jako środka smarnego (rys. 1). Lamelarna struktura h-BN ma wpływ na jego właściwości tribologiczne. Kowalencyjne wiązania wewnątrzwarstwowe (między atomami azotu i boru) są bardzo silne, podczas gdy między warstwami występują słabe wiązania van der Waalsa. Dlatego warstwy h-BN mogą łatwo przemieszczać się względem siebie. W wyniku procesu tarcia pojedyncze kryształy związku ustawiają się tak, że ich płaszczyzny są równoległe do materiału smarowanego. Zatem w węzłach tribologicznych tarcie między smarowanymi powierzchniami zastępowane jest tarcie między warstwami azotku [8].

Oprócz budowy czynnikiem warunkującym efektywność smarowania h-BN jest stężenie dodawanej substancji oraz jej granulacja [19]. W badaniach wpływu granulacji h-BN na właściwości smarowości oleju bazowego SN150 stwierdzono, że najkorzystniejszy efekt uzyskuje się, dodając do oleju 2% (m/m) h-BN o rozdrobnieniu do 2 μm [20]. Zastosowany w tych badaniach azotek boru o średniej średnicy ziaren $d_z \approx 0,5 \mu\text{m}$ został wytworzony na podstawie technologii opracowanej w Wojskowej Akademii Technicznej i następnie rozdrobiony [8, 9]. Wspomniane badania dotyczyły tylko mikroziaren h-BN, jednak obszarem coraz częściej obecnie analizowanym są również cząstki w skali nano, tj. o średniej średnicy ziaren ok. 100 nm. Uważane są one za potencjalny dodatek do olejów i smarów plastycznych, głównie ze względu na swoje zalety, takie jak odpowiedni rozmiar cząstek pozwalający na проникnięcie w mikroszczeliny kontaktowe węzłów tribologicznych, stabilność termiczna oraz większa aktywność chemiczna [21].



Rys. 1. Siatki krystalograficzne wybranych związków o budowie warstwowej [9]

Sedymentacja to opadanie pod wpływem siły ciężkości zawiesiny ciała stałego w cieczy. O rozproszeniu cząstek decydują: ruchy Browna, działanie siły ciężkości, wzajemne oddziaływanie cząstek i ruch cieczy. Siła grawitacji powoduje przyciąganie cząstki w kierunku dna naczynia, zaś ruchy Browna determinują równomierne rozproszenie w całej objętości. Własności układów zdyspergowanych, w szczególności ich trwałość, w znacznym stopniu zależą od wymiarów cząstek substancji rozproszonej [2].

Mikrocząstki heksagonalnego azotku boru dodane do oleju mogą dążyć do grawitacyjnego osadzania się, nawet pomimo zastosowania skutecznych środków powierzchniowo czynnych lub dyspergatorów [3]. Chkhartishvili [3] sugeruje, że

nanocząstki h-BN, głównie z powodu ich dużego stosunku powierzchni do objętości oraz niewielkiej masy (mały ciężar właściwy BN), mogą pozostawać przez długi czas w rozproszeniu bez zastosowania dodatkowych środków powierzchniowo czynnych. Jednak teoria o nanomateriałach mówi o znacząco innych właściwościach fizycznych, chemicznych i mechanicznych materiałów rozdrobionych. Najbardziej charakterystyczną cechą nanomateriałów jest właśnie ich duża powierzchnia granic rozdziału, co skutkuje ich silną reaktywnością chemiczną i skłonnością do aglomeracji. Tendencja do łączenia się cząstek jest szczególnie silna w przypadku nanocząstek, ze względu na ich niewielki rozmiar, a tym samym duży udział atomów powierzchniowych. Wynika ona także ze wzrastającej roli sił van der Waalsa w oddziaływaniach pomiędzy cząstkami nanoproszku. Aglomeracja polega na zlepianiu się nanocząstek bez zmiany ich struktury wewnętrznej. Im większe są cząstki, tym szybciej zachodzi proces sedymentacji [6, 11, 21].

Sedymentację cząstek ogranicza się poprzez dodanie do mieszaniny różnego rodzaju substancji dyspergująco-myjących. Są to powierzchniowe związki chemiczne działające na granicy faz ciecz i ciało stałe. Budowa chemiczna detergentów jest typowa dla środków powierzchniowo czynnych. Cząsteczka składa się z hydrofobowego długiego łańcucha węglowodorowego (tzw. ogon) i polarnego końca cząsteczki zawierającej atom metalu (tzw. głowa). Łańcuch węglowodorowy ułatwia rozpuszczenie dodatku w oleju bazowym, natomiast grupa polarna przylega do powierzchni metalu lub cząstek stałych. Mechanizm działania detergentów tłumaczy się ich zdolnością do tworzenia miceli, czyli cząstek koloidalnych naładowanych elektrycznie i otoczonych warstwą cząstek rozpuszczalnika. Najczęściej stosowane dodatki myjące to sulfoniany i fenolany metali (wapnia i magnezu) [17].

Dyspergatory to dodatki, które zapewniają trwałe utrzymanie w stanie zawieszenia w oleju cząstek smarów stałych, produktów rozkładu termoutleniającego oleju bazowego oraz produktów zużycia powierzchni tarcia. Przeciwdziałają również aglomeracji zanieczyszczeń stałych. Z chemicznego punktu widzenia dyspergatory to związki zbudowane podobnie do detergentów. Najczęściej stosowanymi dyspergatorami są dodatki z heteroatomem azotu — sukcynoimidy (imidy kwasu bursztynowego) [12, 17].

3. Zakres i metodyka badań

Celem prowadzonych badań było określenie wpływu heksagonalnego azotku boru na właściwości smarowości wybranego czystego oleju bazowego. Wybrano odpowiednie stężenia tego dodatku, a następnie komponowano mieszaniny. Na podstawie analizy literaturowej oraz własnych doświadczeń [2, 3, 8, 9, 20] zdecydowano, że problem sedymentacji cząstek azotku boru w olejach wymaga szczegółowego zbadania. W odniesieniu do tematu artykułu szczególnie istotne jest rozpoznanie

przebiegu procesu sedymentacji nanocząstek i mikrocząstek h-BN w bazowym oleju mineralnym. Wybrano związki mające przeciwdziałać temu procesowi i wykonano dodatkowe badania, w których sprawdzano zasadność ich dodawania. Następnie wykonano próbki zawierające określone stężenie h-BN oraz określone stężenia surfaktantów. Badania tribologiczne wykonano na aparacie czterokulowym T-02 znajdującym się w Zakładzie Materiałów Pędnych i Smarów na Wydziale Inżynierii Mechanicznej Wojskowej Akademii Technicznej. Przebadano najpierw czysty olej bazowy SN150, a następnie ten sam olej z dodatkami uszlachetniającymi. Pozwoliło to na zobrazowanie wpływu nie tylko azotku boru na właściwości smarnościowe oleju, lecz także dodanych związków powierzchniowo-czynnych (surfaktantów).

3.1. Obiekt badań

W badaniach wykorzystano bazę olejową SN150 pochodzącą z polskiej rafinerii. Olej bazowy SN150 stosowany jest do komponowania (wraz z pakietem dodatków uszlachetniających) środków smarowych. Uzyskiwany jest z destylacji próżniowej ropy naftowej. Parametry fizykochemiczne SN150 przedstawiono w tabeli 1. Wybór tej bazy podyktowany był jej dostępnością, brakiem zawartości dodatków uszlachetniających i małą lepkością.

TABELA 1

Parametry fizykochemiczne SN150 [15]

Parametry	Jednostki	Wartości typowe
Gęstość w temp. 15°C	g/cm ³	0,873
Gęstość w temp. 20°C	g/cm ³	0,870
Lepkość kinematyczna w 40°C	mm ² /s	31,4
Lepkość kinematyczna w 100°C	mm ² /s	5,23
Wskaźnik lepkości	-	95
Temperatura płynięcia	°C	-12
Temperatura zapłonu, t.o.	°C	220
Temperatura zapłonu, t.z.	°C	215
Lepkość strukturalna w temp. -15°C	mPa·s	1250
Pozostałość po koksowaniu (Conradson)	% (m/m)	0,01
Pozostałość po spopieleniu	% (m/m)	0,001
Liczba kwasowa	mgKOH/g	0,01
Zawartość części lotnych — Noack (1 h/250°C)	% (m/m)	14,0
Zawartość siarki	% (m/m)	0,45

W celach porównawczych wybrano do badań dwa heksagonalne azotki boru jako dodatki poprawiające właściwości smarowości oleju bazowego SN150. Azotki pochodziły od dwóch różnych producentów [13, 14]. Kryterium wyboru stanowiła różna średnia średnica cząstek dla poszczególnych związków. Zdecydowano się na nanocząstki h-BN oznaczone jako HBN1 oraz mikrocząstki h-BN oznaczone jako HBN2 (tab. 2).

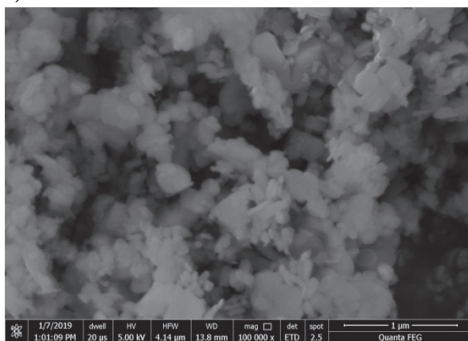
TABELA 2

Wybrane właściwości zastosowanych rodzajów h-BN [13, 14]

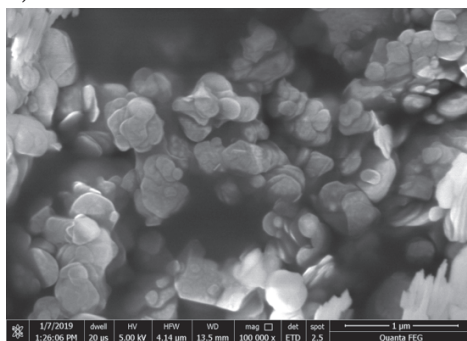
Właściwość	HBN1	HBN2
Rozdrobnienie cząstek	< 100 nm	< 25 μm
Średnia średnica cząstek	65÷75 nm	0,7 μm
Czystość (B + N) [%]	99,85	> 98,5
Zawartość tlenku boru, B ₂ O ₃ [%]	0,1	< 0,1

Na rysunku 2 przedstawiono porównawcze zdjęcia heksagonalnych azotków boru wykonane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego Quanta 250 FEG.

a) HBN1



b) HBN2



Rys. 2. Obraz SEM heksagonalnych azotków boru a) i b) wg tab. 2

Do stabilizacji zawiesin heksagonalnego azotku boru w bazie olejowej zastosowano surfaktanty: dyspergator w postaci imidu kwasu bursztynowego (IKB) oraz detergent w postaci sulfobursztynianu (S). Wybór stężenia dodatków uszlachetniających wynikał z analizy literaturowej [8, 9, 24].

Imid kwasu bursztynowego to wysokiej jakości dyspergator, który umożliwia utrzymanie węglowodorów lub cząstek stałych w zawieszynie. Jest najczęściej stosowanym bezpopiołowym dyspergatorem [17]. Właściwości IKB przedstawiono w tabeli 3.

TABELA 3

Typowe właściwości imidu kwasu bursztynowego [10]

Parametr	Jednostka	Wartość
Wygląd	–	ciemnobrązowa lepka ciecz
Gęstość w 15°C	g/cm ³	0,927
Lepkość w 100°	mm ² /s	440
Temperatura zapłonu (PMC)	°C	190
Zawartość azotu	% wag.	1,80
Liczba zasadowa	mg KOH/g	42

Drugim z zastosowanych surfaktantów była sól sodowa sulfobursztynianu di(2-etylkoheksylu) (nazwa handlowa: Sulfobursztynian DOSS70GP). Jest to anionowy środek powierzchniowo czynny, którego aktywność wiąże się przede wszystkim ze zdolnością do adsorpcji na granicy faz. Związek charakteryzuje się dobrą zdolnością zwilżającą i emulgującą, a ponadto ma dobre właściwości dyspergujące [16].

Próbki testowe wykonano w litrowych cylindrach (rys. 3). Po dodaniu w procentach wagowych poszczególnych dodatków uszlachetniających wytrząsano mieszaninę za pomocą mieszadła mechanicznego przez 15 minut, a następnie w homogenizerze ultradźwiękowym Bandelin Sonoplus HD 2200 przez 20 minut.

Próbki oznaczono według poniższego schematu:

1. baza olejowa SN150 — **SN150**;
2. baza olejowa SN150 + 0,5% (m/m) imidu kwasu bursztynowego — próbka oznaczona jako **SN150+IKB**;
3. baza olejowa SN150 + 0,5% (m/m) soli sodowej sulfobursztynianu — próbka oznaczona jako **SN150+S**;
4. baza olejowa SN150 + 0,5% (m/m) imidu kwasu bursztynowego + 0,5% (m/m) soli sodowej sulfobursztynianu — próbka oznaczona jako **SN150+IKB+S**;
5. baza olejowa SN150 + 2% (m/m) h-BN o średnicy ziaren 65÷75 nm — **SN150+HBN1**;
6. baza olejowa SN150 + 2% (m/m) h-BN o średnicy ziaren 65÷75 nm + 0,5% (m/m) imidu kwasu bursztynowego — próbka oznaczona jako **SN150+HBN1+ IKB**;
7. baza olejowa SN150 + 2% (m/m) h-BN o średnicy ziaren 65÷75 nm + 0,5% (m/m) soli sodowej sulfobursztynianu — próbka oznaczona jako **SN150+HBN1+S**;
8. baza olejowa SN150 + 2% (m/m) h-BN o średnicy ziaren 65÷75 nm + 0,5% (m/m) imidu kwasu bursztynowego + 0,5% (m/m) soli sodowej sulfobursztynianu — próbka oznaczona jako **SN150+HBN1+IKB+S**;

9. baza olejowa SN150 + 2% (m/m) h-BN o średnicy ziaren $0,7\ \mu\text{m}$ — **SN150+HBN2**;
10. baza olejowa SN150 + 2% (m/m) h-BN o średnicy ziaren $0,7\ \mu\text{m}$ + 0,5% (m/m) imidu kwasu bursztynowego — próbka oznaczona jako **SN150+HBN2+IKB**;
11. baza olejowa SN150 + 2% (m/m) h-BN o średnicy ziaren $0,7\ \mu\text{m}$ + 0,5% (m/m) soli sodowej sulfobursztynianu — próbka oznaczona jako **SN150+HBN2+S**;
12. baza olejowa SN150 + 2% (m/m) h-BN o średnicy ziaren $0,7\ \mu\text{m}$ + 0,5% (m/m) imidu kwasu bursztynowego + 0,5% (m/m) soli sodowej sulfobursztynianu — próbka oznaczona jako **SN150+HBN2+IKB+S**.



Rys. 3. Przygotowany przykładowy test sedymentacyjny

3.2. Metodyka badań

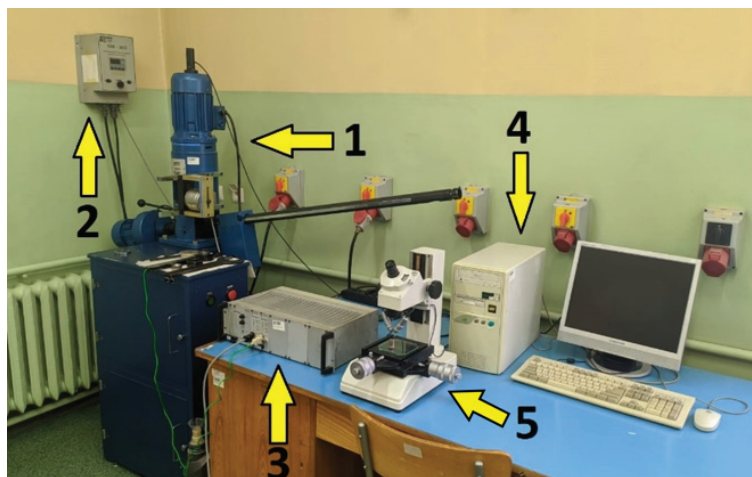
Pomiar stopnia sedymentacji wykonywano poprzez wizualne obserwacje skali na cylindrach pomiarowych, które znajdowały się w pomieszczeniu o temperaturze pokojowej, tj. ok. 22°C . Pomiary odbywały się co 24 godziny przez piętnaście dni. Potwierdzeniem obserwacji były codziennie wykonywane zdjęcia prób badawczych.

Sprawdzano szybkość opadania cząstek w próbkach z heksagonalnym azotkiem boru (numer 5, 9), w próbkach z dodatkiem imidu kwasu bursztynowego (numer 6, 10), w próbkach z dodatkiem obu surfaktantów (numer 8, 12) oraz w tych z dodatkiem sulfobursztynianu (numer 7, 11).

Badania tribologiczne przeprowadzono na aparacie czterokulowym zaprojektowanym i wyprodukowanym w Instytucie Technologii Eksploatacji w Radomiu. Stanowisko badawcze przedstawiono na rysunku 4. Wykonano testy normatywne według procedur zawartych w normie PN-EN ISO 20623:2018-02 [18].

Określano następujące normatywne wskaźniki oceny smarności:

- najniższe obciążenie zacierające (ang. *initial seizure load* — *ISL*);
- obciążenie zespawania (ang. *weld load* — *WL*);
- tzw. krzywa zużycie—obciążenie, tj. zależność średniej średnicy śladu zużycia od obciążenia;
- wskaźnik zużycia pod obciążeniem (ang. *load wear index* — *LWI*) określający zdolność środka smarującego do minimalizowania zużycia;
- tzw. długotrwała próba zużywania, polegająca na określeniu średniej średnicy śladu zużycia (ang. *mean wear scar diameter* — *MWSD*) pod zadany obciążeniem.



Rys. 4. Aparat czterokulowy T-02 wraz z oprzyrządowaniem: 1 — aparat czterokulowy T-02, 2 — regulator SM-303, 3 — mikroprocesorowy sterownik tribologiczny, 4 — komputer z programem sterującym, 5 — mikroskop pomiarowy MP1

Procedurę badawczą [4, 18] rozpoczynano od wyznaczenia parametru LWI. Do realizacji badań wykorzystywano kilogramowy szereg obciążeń. Następnie, tak jak norma wskazuje, wyniki przedstawiano w niutonach. Czas biegu testowego wynosił 10,0 s. Pierwszy bieg wykonano przy obciążeniu zadanym równym 40 kG, następnie pomiary wykonywano przy kolejnych wyższych obciążeniach z szeregu obciążeń podanego w normie, aż do zespawania kulek. Zespawanie potwierdzano drugim biegiem przy tym samym obciążeniu. Jeśli zespawanie nie występowało, to bieg wykonywano pod kolejno wyższym obciążeniem. Gdy zweryfikowano

obciążenie zespawania przy obciążeniu lub poniżej obciążenia równego 3,55 kN, to przeprowadzano dodatkowe biegi przy kolejno niższych obciążeniach, zaczynając poniżej obciążenia bazowego (40 kG). Jest to konieczne w celu uzyskania wyników z dwudziestu biegów (bez obciążenia zespawania) potrzebnych do wyliczenia wspomnianego parametru normatywnego. Kiedy jednak zespawanie występowało powyżej obciążenia zadanego równego 3,55 kN, to nie wykonywano dodatkowych pomiarów. Po każdym teście mierzono po dwie średnice śladów zużycia na każdej kulce (prostopadle i równoległe do kierunku zacierania). Wyniki pomiarów odczytane za pomocą mikroskopu pomiarowego MP1 zapisywano w protokole badawczym [18].

Następnie przeprowadzano biegi służące wyznaczeniu krzywej zużycie-obciążenie. Zastosowano biegi 10-sekundowe. Norma [18] zaleca, by obciążenie stopniować „co 100 N do 1000 N, następnie co 250 N do 3000 N i ostatecznie co 500 N do 8000 N”. We wcześniejszych pomiarach wykorzystywano biegi przy obciążeniach kilogramowych, dlatego zdecydowano się przy nich pozostać. Dodatkowo w celu ściślejszego określenia kształtu krzywej przeprowadzono biegi przy obciążeniach 30 kG, 60 kG, 125 kG i 150 kG. Biegi testowe prowadzono aż do obciążenia zespawania (WL). Było ono potwierdzane dodatkowym biegiem testowym pod obciążeniem zadanym niższym o 100 N od WL. Po zakończeniu wszystkich biegów na podstawie wyników średnich średnic skaz wyznaczono krzywą, z której odczytano początkowe obciążenie zacierające (ISL).

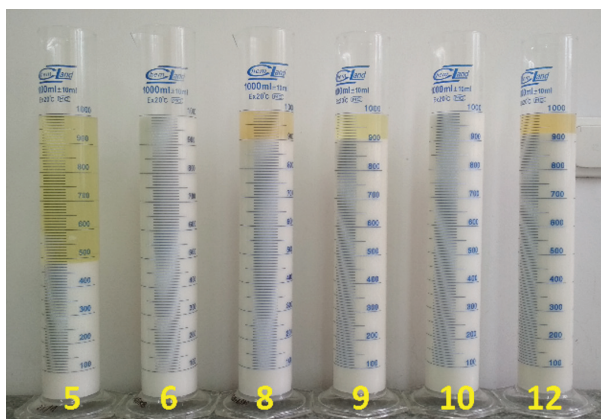
Próba zużycia stanowiła ostatnią część pomiarów parametrów smarnościowych. Wykonano test długookresowy — godzinny pod obciążeniem 150 N. Odrzucono możliwość badania przy wyższym obciążeniu, tj. 300 N, gdyż przy takim obciążeniu zadanym następowało zatarcie przed zakończeniem próby.

4. Wyniki badań i ich analiza

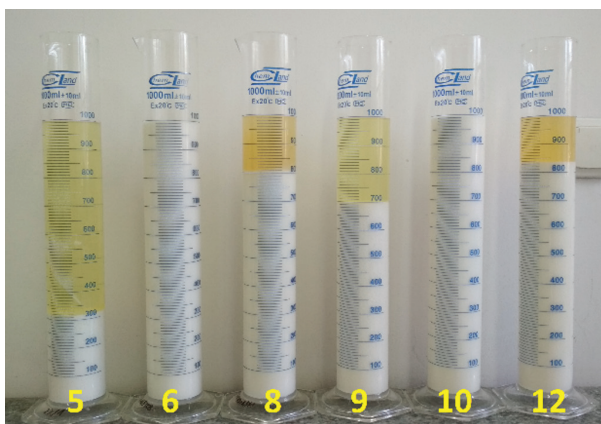
Badania wykonywano zgodnie z przyjętą w poprzednim rozdziale metodyką. Ich pierwsza część to badanie procesu sedymentacji heksagonalnego azotku boru w mieszaninach oleju i środków dyspergujących. Druga część to badania właściwości smarnościowych według znormalizowanej w Unii Europejskiej metody badawczej [18].

4.1. Badanie procesu sedymentacji

Pierwszą ocenę szybkości sedymentacji wykonano po 24 godzinach od rozpoczęcia badania. Wynik obserwacji pokazano na rysunku 5. Można zauważyć ponad 50% obniżenie poziomu fazy zdyspergowanej w próbce nr 5. Próby numer 6 i 10, które zawierały dyspergator w postaci imidu kwasu bursztynowego, nie wykazały oznak sedymentacji. W kolumnach nr 8 i 12 widać obniżenie poziomu fazy rozproszonych, jest ono jednak mniejsze niż przy próbach niezawierających surfaktantów (nr 5 i 9).



Rys. 5. Wynik po pierwszych 24 godzinach

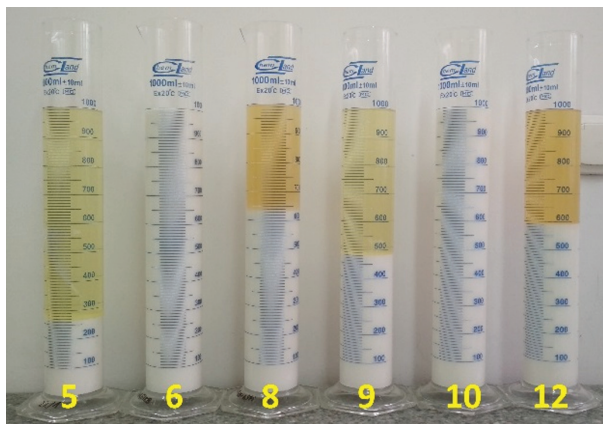


Rys. 6. Wynik po drugiej dobie badania

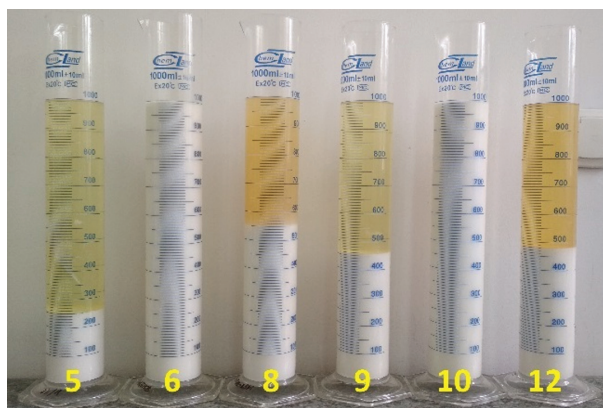
Na rysunku 6 pokazano efekt sedymentacji po dwóch dobach obserwacji. Zauważalne jest ponowne znaczne obniżenie poziomu heksagonalnego azotku boru w próbie nr 5 i 9 (o około 200 ml w porównaniu z dniem poprzednim). Przy próbach nr 8 i 12 z dwoma surfaktantami (IKB + S) spadek ten jest mniejszy (zmiana o około 100 ml w porównaniu z dniem poprzednim). Dla prób nr 6 i 10 nadal nie widać oznak sedymentacji. Imid kwasu bursztynowego dobrze utrzymywał dyspersję heksagonalnego azotku boru w oleju bazowym SN150.

Na rysunku 7 przedstawiono wynik badania po czwartej dobie pomiarów. W cylindrach numer 6 i numer 10 zaczęto obserwować delikatną strefę klarownej cieczy (około 5 ml). W próbie numer 6 była ona wyraźniej dostrzegalna. Probki tylko z czystym heksagonalnym azotkiem boru wykazywały obecnie niewielkie obniżenie poziomu fazy zdyspergowanej w porównaniu z dniem poprzednim (odpowiednio spadek o 5,4% dla próby numer 5 i o 7,7% dla próby numer 9). Próby zawierające

obydwa surfaktanty (nr 8 i nr 12) wykazały większy spadek poziomu fazy zdyspergowanej — odpowiednio 11,8% dla próby nr 8 i 17,9% dla próby nr 12.

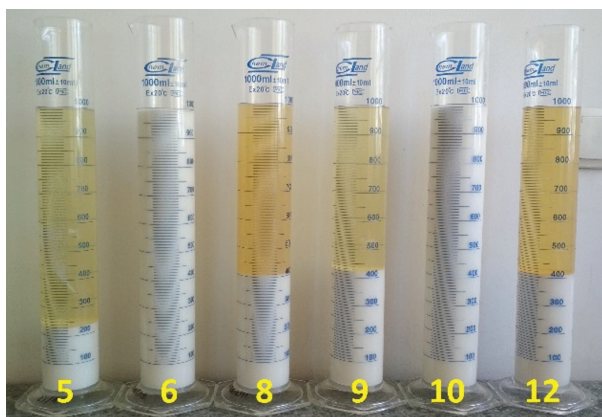


Rys. 7. Wynik badania po czwartej dobie

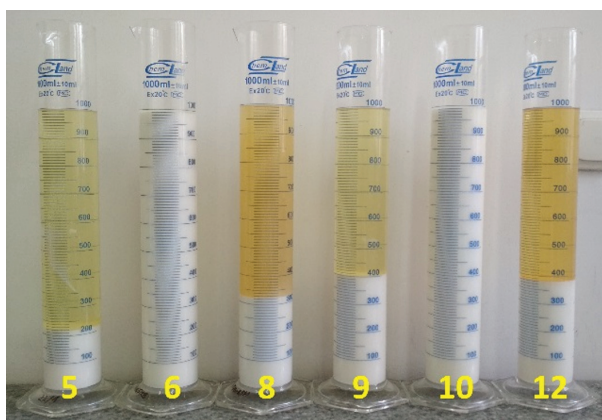


Rys. 8. Wynik obserwacji po piątej dobie

Na rysunku 8 pokazano wyniki obserwacji po pięciu dobach. Wyraźne jest większe obniżenie poziomu fazy zdyspergowanej w próbach z dwoma surfaktantami. W próbie numer 8 o 85 ml, co jest spadkiem aż o 13,4% w porównaniu z dniem poprzednim. W próbie numer 12 obniżenie poziomu dyspersji wynosiło 115 ml, czyli był to spadek o 19,3%. Próby z IKB (nr 6 i 10) utrzymywały wartości z dnia poprzedniego. W próbach niezawierających w swoim składzie dodatków dyspergująco-myjących notowano mniejsze spadki poziomu fazy zdyspergowanej w porównaniu z dniami poprzednimi. Sedymentacja nie przebiegała już w sposób tak gwałtowny jak wcześniej (spadki o około 5% w porównaniu z dniem poprzednim w przypadku obu prób).



Rys. 9. Wynik obserwacji po siódmej dobie



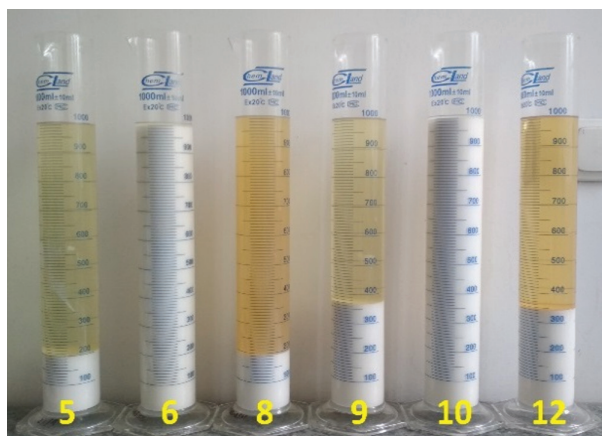
Rys. 10. Wynik obserwacji po dziewiątej dobie

Na rysunku 9 pokazano próby po siedmiodniowej obserwacji. Zaskakujące jest w tym przypadku to, że wysokość fazy zdyspergowanej mikrocząstek heksagonalnego azotku boru jest mniejsza w przypadku stosowania dwóch surfaktantów niż w przypadku niestosowania żadnego (odpowiednio przy 420 ml dla próby nr 9 i 410 ml dla próby nr 12). Do tego momentu było odwrotnie. Zanotowano także znaczne obniżenie poziomu dyspersji nanocząstek h-BN. W przypadku prób z IKB + S różnica w stosunku do dnia poprzedniego to aż 100 ml (spadek o 20%). Próba bez surfaktantów wykazała niewielki spadek — o 10 ml. Wysokość jej fazy zdyspergowanej nadal jest prawie dwa razy mniejsza od próby numer 8. Próby z imidem kwasu bursztynowego nie wykazały zmian w stosunku do dnia poprzedniego — wysokość dyspersji utrzymywała się przy 990 ml.

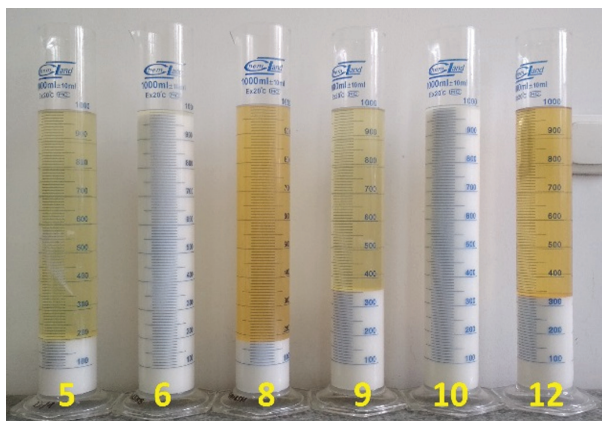
Na rysunku 10 przedstawiono wyniki po dziewiątym dniu obserwacji. W porównaniu z dniem siódmym bardziej wyraźny spadek widać tylko w przypadku próbki

numer 8, zawierającej obydwu surfaktanty (spadek o 60 ml). Nadal obie próby z imidem kwasu bursztynowego (nr 6 i nr 10) wykazywały stabilną dyspersję hBN w oleju. Próby numer 9 i 12 miały podobny poziom dyspersji (odpowiednio przy 400 ml i 380 ml).

Na rysunku 11 zestawiono wynik po trzynastym dniu obserwacji. Dla prób z IKB nie zauważono różnic w przebiegu sedymentacji w ciągu czterech kolejnych dni. Poziom utrzymywał się na 990 ml. Wartości dla próbek, które nie zawierały surfaktantów, zmieniały się co około 10 ml (9., 11., 13. doba). Nadal duże obniżenie poziomu dyspersji w stosunku do reszty prób zauważono dla próby z dwoma surfaktantami (nr 8) — zmiana od dnia dziesiątego o 130 ml (średnio o około 12%). Także w dniu trzynastym zauważono, że słupek dyspersji w próbce numer osiem jest niższy niż w próbce numer 5, która nie zawierała dodatków dyspergująco-myjących.



Rys. 11. Wyniki obserwacji po trzynastym dniu obserwacji



Rys. 12. Wynik obserwacji w ostatnim dniu pomiaru

Na rysunku 12 przedstawiono wyniki w dniu zakończenia obserwacji. Proces sedymentacji w próbkach z HBN1 był o wiele szybszy niż w próbkach z HBN2. Różnica w piętnastym dniu to odpowiednio 159 ml w przypadku próbek z samym heksagonalnym azotkiem boru oraz 152 ml, obserwując próbki z dodatkami IKB oraz S. Wbrew pozorom mniejsza średnica cząstek w przypadku HBN1 nie wpłynęła pozytywnie na proces sedymentacji. Większe ziarna (HBN2) opadały wolniej. Nanocząstki charakteryzują się innymi właściwościami niż mikrocząstki. Jedną z najbardziej charakterystycznych cech nanomateriałów jest duża powierzchnia granic podziału. Powoduje to silną reaktywność chemiczną i przede wszystkim dużą skłonność do aglomeracji. Tendencja do tworzenia aglomeratów przez nanocząstki wynika także ze wzrastającej roli sił van der Waalsa w oddziaływaniach między cząstkami wraz ze zmniejszaniem ich rozmiarów [10, 20, 23].

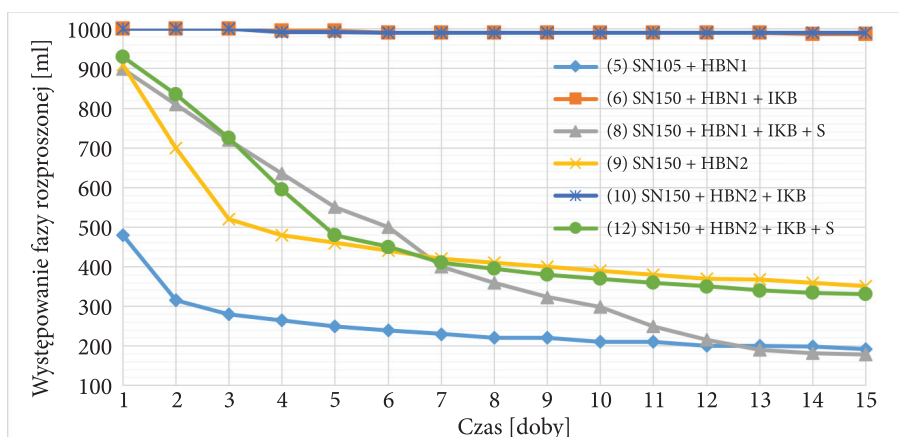
Skutecznym sposobem niwelacji efektu aglomeracji cząstek jest ich modyfikacja chemiczna lub fizyczna. Modyfikacja powierzchniowa oparta na fizycznych oddziaływaniach jest zazwyczaj prowadzona poprzez zastosowanie surfaktantów. Ich działanie polega na selektywnej adsorpcji grup polarnych pochodzących od surfaktantu na powierzchni nanocząstek w wyniku oddziaływań elektrostatycznych. Stąd mogą one zmniejszyć oddziaływania pomiędzy nanocząstkami heksagonalnego azotku boru tworzącymi aglomeraty, poprzez zmniejszenie sił fizycznego przyciągania między nimi [5, 6]. Zastosowanie surfaktantu w postaci imidu kwasu bursztynowego pozytywnie wpłynęło na ograniczenie sedymentacji zawiesiny. Całość prób w obu cylindrach (nr 6 i nr 10) opadła zaledwie o około 10 ml.

Porównując kolumny z czystym azotkiem i z dodatkiem obu surfaktantów (5 i 8 oraz 9 i 12), można zauważyć w efekcie końcowym większą sedymentację dla prób z dwoma dyspergatorami. Oczekiwany efekt wzmocnienia procesu dyspersji cząstek h-BN poprzez zastosowanie, oprócz dodatku o bardzo dobrych właściwościach dyspergujących, dodatku o równocześnie dobrych właściwościach myjących nie uzyskał w tym przypadku potwierdzenia.

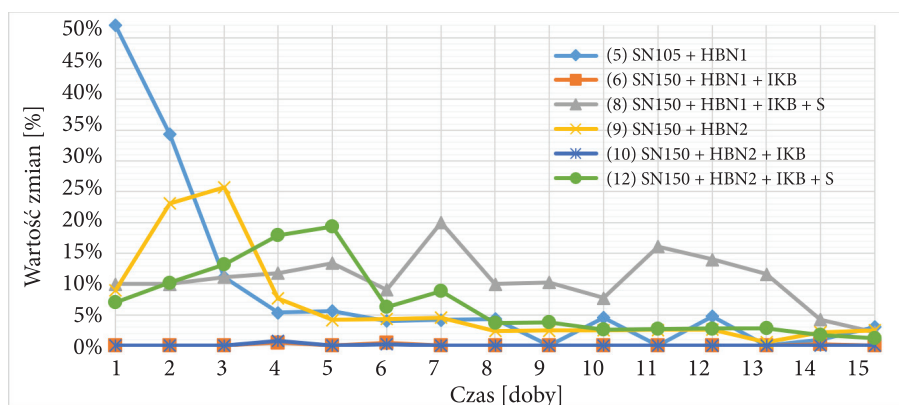
Na rysunku 13 przedstawiono wykres zmian w wysokości fazy rozproszonej (odpowiadającej określonej pojemności cylindra) w funkcji czasu dla sześciu prób testowych — wyniki testu sedymentacyjnego. Dla prób niezawierających dyspergatorów (nr 5 i 9) sedymentacja nastąpiła szybko, następnie proces delikatnie się ustabilizował (próba 5 po drugiej dobie badania, a próba 9 po trzeciej dobie). W próbach z dodatkiem IKB sedymentacja występowała nieznacznie, niezależnie od zastosowanego rodzaju h-BN. Porównując kolumny z imidem kwasu bursztynowego oraz sulfobursztynianem (nr 8 i 12), można zauważyć, że dla h-BN o mniejszej średniej średnicy ziaren (próba nr 8) sedymentacja następowała gwałtowniej niż dla próbki z drugim azotkiem boru (wolniejsze opadanie od piątej doby).

Wykres procentowej dobowej wartości zmian występowania fazy rozproszonej metodą indeksów łańcuchowych zmienno podstawowych pokazano na rysunku 14. Porównywano wynik testu sedymentacyjnego z wynikiem z dnia poprzedniego.

Najwyższe średnie tempo zmian zauważono dla prób zawierających oba surfaktanty (IKB + S), dla próby numer 8 z nanocząstkami HBN1 wynosiło ono 10,8%, a dla próby numer 12 z mikrocząstkami HBN2 6,9%. W przypadku prób niezawierających surfaktantów średnie tempo zmian było nieco mniejsze i wynosiło dla próby numer 5 — 9%, a dla próby numer 9 — 6,4%.



Rys. 13. Wyniki testu sedymentacyjnego

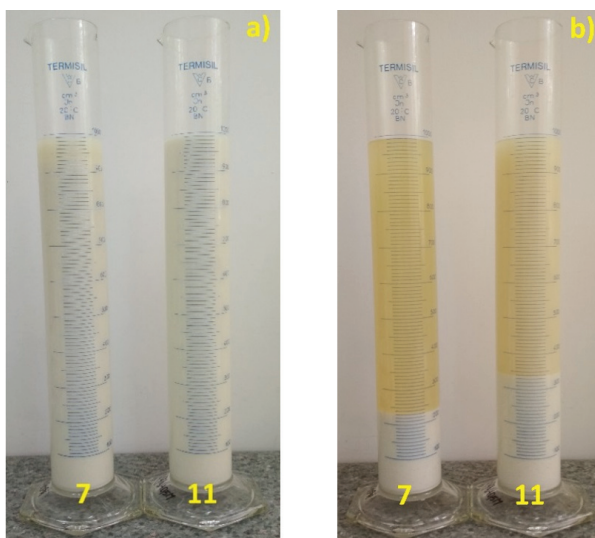


Rys. 14. Wykres procentowej dobowej wartości zmian fazy rozproszonej

Po skończonych testach sedymentacji sześciu wskazanych wyżej próbek postanowiono dodatkowo zbadać wpływ samego sulfobursztynianu na utrzymanie dyspersji heksagonalnego azotku boru w oleju bazowym SN150.

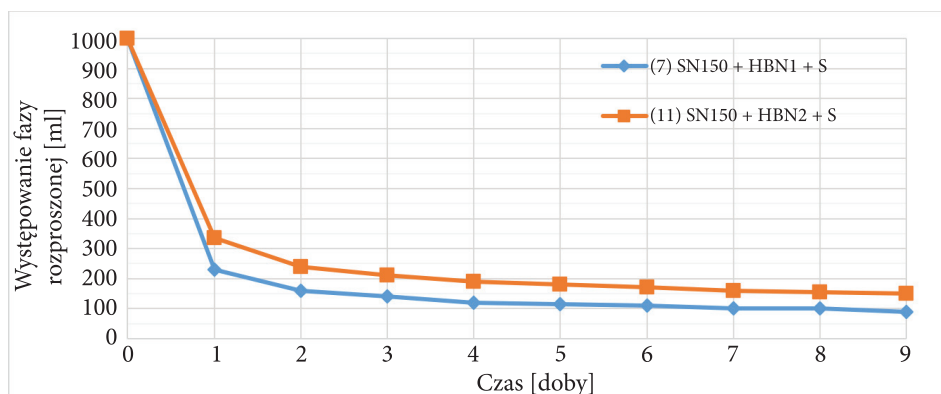
Na rysunku 15 pokazano przebieg procesu sedymentacji już po pierwszej dobie badań. Próba numer 7, która zawierała nanocząstki heksagonalnego azotku boru, wykazała się szybszą sedymentacją niż próba z cząstkami o większej średnicy ziaren.

Badania prowadzono tylko przez dziewięć dni. Zdecydowano się na skrócenie tych badań, gdyż po dziewiątej dobie wysokość występowania fazy zdyspergowanej w jednej próbce spadła poniżej skali (poniżej 100 ml).



Rys. 15. Wyniki obserwacji dodatkowych prób po: a) ustawieniu próby, b) pierwszej dobie

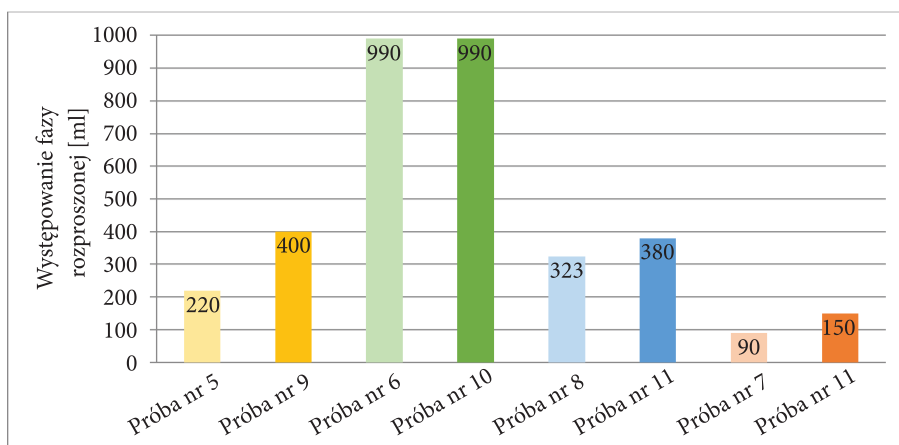
Na rysunku 16 pokazano wyniki po kolejnych dobach obserwacji. Faza zdyspergowana próbki siódmej po pierwszej dobie spadła aż o 77%, zaś w próbce nr 11 spadek ten był trochę mniejszy — o 66,5%. W kolejnych dobach sedymentacja następowała już w mniejszym stopniu. Nadal jednak była widoczna.



Rys. 16. Wynik testu sedymentacyjnego dodatkowych prób

Na rysunku 17 przedstawiono porównawczy wykres słupkowy dla wszystkich przeprowadzonych prób sedymentacji. Do porównania wybrano dziewięć dni badań.

Próby zawierające tylko sulfobursztynian (nr 7 i nr 11) wykazały największą sedymentację spośród wszystkich prób badawczych. Dodanie sulfobursztynianu do prób z 0,5% IKB (nr 8 i nr 12) nie wpłynęło zbyt pozytywnie na proces sedymentacji; efekt był nieco lepszy dla próbek zawierających nanocząstki h-BN, a dla próbek zawierających cząstki mikro h-BN był nawet gorszy. Skuteczny efekt wyhamowania sedymentacji w oleju SN150 zarówno nanocząstek h-BN, jak i mikrocząstek h-BN zapewniło stosowanie tylko imidu kwasu bursztynowego (próbki nr 6 i nr 10).



Rys. 17. Wartości wysokości fazy zdyspergowanej po dziewięciu dniach obserwacji

4.2. Badanie właściwości smarowościowych

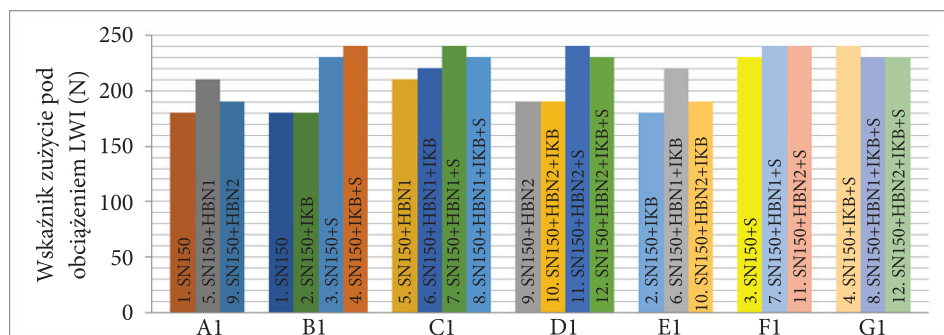
Zestawienie prób badawczych oraz charakteryzujących je wyników badań normatywnych parametrów smarowościowych przedstawiono w tabeli 4.

Wskaźnik LWI charakteryzuje właściwości przeciwdrożdżycowe olejów. Im większa jest jego wartość, tym środek smarny ma lepsze zdolności do minimalizowania zużycia elementów smarowanych dla zastosowanego obciążenia. Na rysunku 18 znajduje się porównanie parametru LWI dla różnych próbek zestawionych w pakiety od A1 do G1. Analizując pakiet A1 zawierający czysty olej bazowy (próba 1) wraz z próbkami zawierającymi nano h-BN (próba 5) i mikro h-BN (próba 9), można zauważyć pozytywny wpływ heksagonalnego azotku boru na właściwości przeciwdrożdżycowe oleju. Lepszą wartość osiągnęła próba, w której h-BN miał mniejszą średnią średnicę ziaren.

TABELA 4

Zestawienie wartości parametrów smarnościowych dla wszystkich prób badawczych

Próba	LWI (10 s)	ISL (10 s)	WL (10 s)	MWSD (1 h, 150 N)
1. SN150	180 N	400 N	1200 N	0,72
2. SN150 + IKB	180 N	400 N	1200 N	0,67
3. SN150 + S	230 N	550 N	1400 N	0,45
4. SN150 + IKB + S	240 N	550 N	1400 N	0,48
5. SN150 + HBN1	210 N	500 N	1400 N	0,73
6. SN150 + HBN1 + IKB	220 N	550 N	1400 N	0,72
7. SN150 + HBN1 + S	240 N	550 N	1600 N	0,40
8. SN150 + HBN1 + IKB + S	230 N	550 N	1400 N	0,41
9. SN150 + HBN2	190 N	450 N	1400 N	0,72
10. SN150 + HBN2 + IKB	190 N	450 N	1200 N	0,78
11. SN150 + HBN2 + S	240 N	550 N	1400 N	0,40
12. SN150 + HBN2 + IKB + S	230 N	550 N	1500 N	0,42



Rys. 18. Wyniki porównawcze parametru LWI

Porównano również mieszaniny surfaktantów z czystym olejem bazowym (rys. 18, pakiet B1). Imid kwasu bursztynowego (próba 2) nie wpłynął na poprawę właściwości przeciwzużyciowych według parametru LWI. Natomiast wpływ sulfobursztynianu (próba 3) był znaczny — wzrost parametru o 50 N. Również mieszanina oleju i obu dodatków dyspergująco-myjących zwiększyła wartość LWI w porównaniu z czystym olejem bazowym. Wartość ta jest największa, wynosi 240 N (próba nr 4).

Trzeci zbiór wyników (pakiet C1) na rysunku 18 to porównanie wpływu surfaktantów na wartość parametru LWI oleju z nanocząstkami h-BN. Największą wartość parametru LWI osiągnęła próba z dodatkiem sulfobursztynianu (próba 7).

Nieznacznie mniejszy wynik miała próba z mieszaniną obu surfaktantów (próba 8). Wartość o 10 N wyższą zauważono w przypadku próby z dodatkiem IKB (próba 6). Wszystkie zastosowane dodatki dyspergująco-myjące mają pozytywny wpływ na poprawę właściwości przeciwzużyciowych oleju z nanocząstkami h-BN.

Kolejno sprawdzono działanie surfaktantów na wartość parametru LWI oleju z mikrocząstkami h-BN (pakiet D1). W tym przypadku zastosowanie IKB nie zwiększyło wskaźnika LWI, co jest odmienne od prób z azotkiem o mniejszej średnicy ziaren. Dopiero zastosowanie sulfobursztynianu, czy to jako jedynego surfaktantu, czy jako mieszanki wraz z IKB, poprawiło właściwości przeciwzużyciowe oleju. Obie wartości były takie same jak w przypadku prób z HBN1, jednak próby bez surfaktantu miały mniejszą wartość. Może to wskazywać na większy wpływ sulfobursztynianu na właściwości przeciwzużyciowe takiej mieszaniny niż samego azotku.

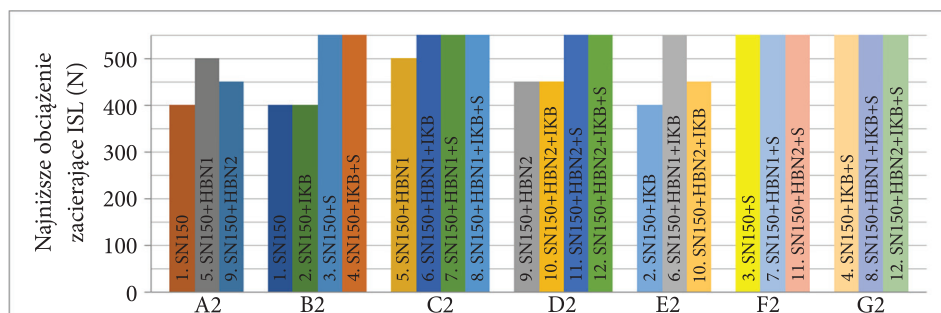
Próby olejów zawierających jeden detergent w postaci imidu kwasu bursztynowego oznaczono na rysunku 18 jako pakiet E1. Największą wartość LWI miała próba z HBN1, kolejno była próba z HBN2, a na końcu próba bez dodatku azotku. Zastosowanie h-BN wraz z IKB (próby 6 i 10) pozytywnie wpływało na właściwości przeciwzużyciowe oleju bazowego SN150. Wpływ na te właściwości miała także średnica ziaren azotku. Lepszą wartość LWI osiągały próbki oleju z nanocząstkami h-BN ($d_{sr} = 65 \div 75$ nm) niż z mikrocząstkami h-BN ($d_{sr} = 0,7$ μ m) (tab. 2).

W przypadku użycia samej soli sodowej sulfobursztynianu (pakiet F1, rysunek 18) zaobserwowano lepszy wynik parametru LWI dla prób z heksagonalnymi azotkami boru niż z samym surfaktantem. Dyspersje z HBN1 oraz HBN2 osiągnęły taki sam wynik parametru LWI, czyli nie zależał on w tym przypadku od średnicy ziaren h-BN (próbki nr 7 i 11).

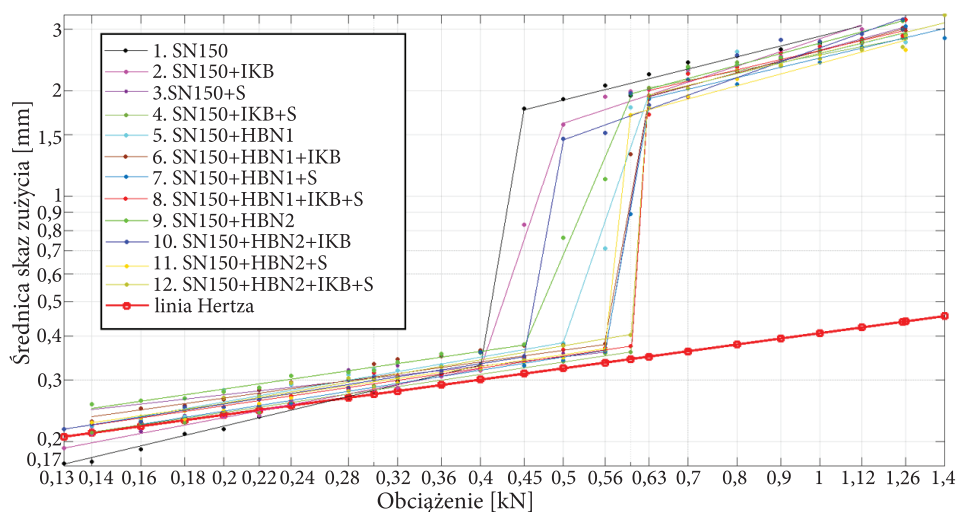
Przy zastosowaniu obu surfaktantów (pakiet G1, rys. 18) najlepiej wypadła próbka numer 4, która nie zawierała heksagonalnego azotku boru. Dyspersje ze smarem stałym, niezależnie od rozmiaru ziaren h-BN, osiągnęły taką samą wartość parametru LWI, jednak mniejszą niż przy zastosowaniu samych surfaktantów (IKB+S) (próbki nr 8 i 12).

Drugim normatywnym parametrem mówiącym o właściwościach przeciwzatarciowych olejów jest najniższe obciążenie zacierające (ISL) przeprowadzone w 10-sekundowych biegach. Odczytywane jest z krzywej obciążenie—zużycie (rys. 20). Wartości parametru ISL przedstawiono w tabeli 4. Parametr wskazuje na obciążenie, przy którym nastąpiło przerwanie warstewki smarującej. Im mniejsza wartość ISL, tym wcześniej (przy mniejszym obciążeniu) ta warstewka została przerwana.

Na rysunku 19 znajduje się porównanie badanych próbek pod względem ISL. Pierwszą częścią rysunku (pakiet A2) jest porównanie wartości ISL czystego oleju SN150 z wartościami ISL oleju zawierającego nano lub mikro h-BN. Oba azotki wpływały pozytywnie na wartość parametru ISL. Przy zastosowaniu nanocząstek h-BN ($d_{sr} = 65 \div 75$ nm) wartość ISL zwiększyła się aż o 100 N w porównaniu z czystą bazą SN-150. Azotek o średniej średnicy ziaren ok. 0,7 μ m powodował zwiększenie tej wartości tylko o 50 N.



Rys. 19. Wyniki porównawcze parametru ISL



Rys. 20. Krzywa zużycie-obciążenie

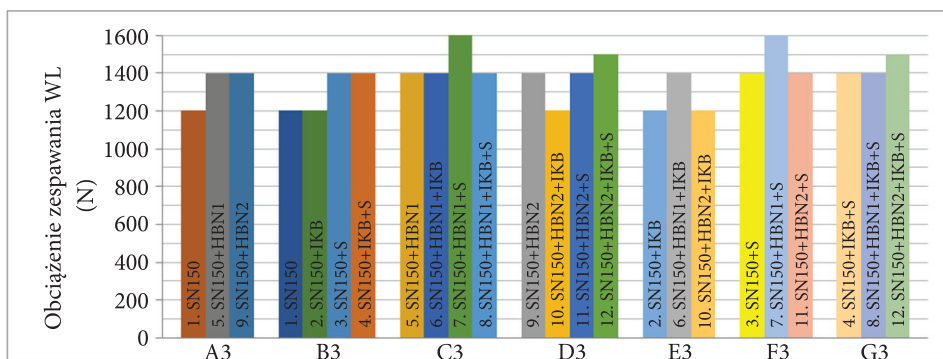
W próbach z nanoazotkiem (pakiet C2) zauważono pozytywny wpływ dodatków dyspergująco-myjących na utrzymanie działania filmu smarującego. Wszystkie trzy próby z surfaktantami (6, 7, 8) miały taką samą wartość parametru ISL. Porównując próbę numer 6 z próbą numer 2, można zauważyć duży wpływ zastosowania nanocząstek h-BN wraz z IKB na wzrost wartości parametru ISL. Próby z HBN1, dodatkiem sulfobursztynianu i mieszaniny surfaktantów osiągają takie same wyniki jak próby bez HBN1 (próba 3 i 4).

Kolejno porównano próbki z mikrocząstkami heksagonalnego azotku boru (D2). Inaczej niż w próbie z HBN1 zauważono brak pozytywnego wpływu dyspergatora w postaci IKB na wartość parametru ISL. Próby z sulfobursztynianem osiągały taką samą wartość ISL jak dyspersje HBN1 z 0,5% S i z mieszaniną 0,5% IKB i 0,5% S. Wszystkie próby z dodatkiem sulfobursztynianu (tab. 4) osiągnęły taką samą wysoką wartość parametru ISL.

Porównując próby zawierające imid kwasu bursztynowego (pakiet E2), można zauważyć o wiele lepsze działanie tego dyspergatora na właściwości przeciwzatarciowe wraz z nanocząstkami HBN1 (próba 6) niż z mikrocząstkami HBN2 (próba 10). Przy mniejszej średniej średnicy ziaren zatarcie wężła wystąpiło przy większym obciążeniu zadnym (550 N).

W przypadku porównania prób z detergentem w postaci sulfobursztynianu (pakiet F2 i G2) otrzymano takie same (najkorzystniejsze) wyniki wskaźnika ISL (550 N) bez względu na zastosowany pakiet dodatków uszlachetniających (próby 3, 7, 11 oraz 4, 8, 12 — rys. 19).

Obciążenie zespawania (WL) jest parametrem informującym o najniższym obciążeniu zadnym, przy którym następowało zespawanie elementów wężła tarcia w aparacie czterokulowym. Na rysunku 21 pokazane jest porównanie próbek pod względem wartości parametru WL. Próby porównano ze sobą tak jak w przypadku poprzednich analiz. Porównując próby zawierające olej SN150 oraz próby zawierające nano i mikro h-BN (pakiet A3), można zauważyć pozytywny (jednakowy) wpływ tych dodatków na wartość WL.



Rys. 21. Wyniki porównawcze parametru WL

W przypadku porównania działania samych surfaktantów (pakiet B3) można zauważyć pozytywny wpływ sulfobursztynianu. Detergent ten dodany jako samodzielny dodatek albo w połączeniu z IKB powodował zwiększenie obciążenia, pod którym następowało zespawanie.

W próbach z HBN1 (pakiet C3) obciążenie zespawania dla próby z samym azotkiem, z dodatkiem IKB, oraz z mieszkanką IKB i S miało taką samą wartość — 1400 N. Wyższą wartość parametru osiągnęła tylko próba z dodatkiem sulfobursztynianu (1600 N). Dodatki utrzymujące dyspersję nanocząstek heksagonalnego azotku boru w oleju bazowym nie pogarszały właściwości smarowościowych reprezentowanych przez WL.

Analizując próby z mikrocząstkami h-BN (pakiet D3), zauważono inne oddziaływanie surfaktantów niż w przypadku nanocząstek h-BN. Dyspergator w postaci imidu kwasu bursztynowego negatywnie wpływał na parametr WL, obniżając jego wartość z 1400 N (próba nr 9) do 1200 N (próba nr 10). Z kolei próba z detergen-tem (S) wykazała ten sam poziom wskaźnika WL, tj. 1400 N. Natomiast dodanie mieszanki obu surfaktantów poprawiło wskaźnik obciążenia zespawania (1500 N).

Pakiet wyników E3 pokazuje wyniki prób z dodatkiem IKB. Dodatek ten wprowadzony razem z nanocząstkami h-BN (próba nr 6) poprawiał parametr WL w stosunku do próbki nr 2 z samym dyspergatorem, natomiast próbka z mikro-cząstkami h-BN (próbka nr 10) miała taką samą wartość WL co próbka nr 2. IKB prawdopodobnie poprzez skuteczne rozproszenie nanocząstek azotku umożliwiał jego lepsze osadzanie się na powierzchni tarcia.

W przypadku dodatku sulfobursztynianu (pakiet F3) zauważono podobną zależność co w próbach z IKB (pakiet E3). Jednak wartości parametru WL były większe. Sulfobursztynian miał większy wpływ na poprawę tego wskaźnika.

Mieszaniny obu surfaktantów (G3) osiągnęły podobną wartość WL. Wyższą wartość o 100 N miała dyspersja z HBN2 (próba nr 12).

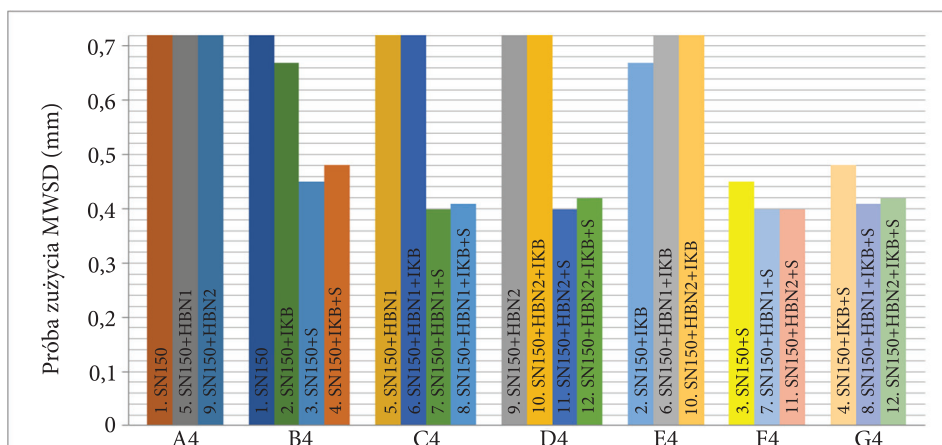
Próbę zużycia (MWSD) realizowano pod obciążeniem równym 150 N i trwała ona 60 minut. MWSD charakteryzuje właściwości przeciwzużyciowe badanego oleju. Im mniejsza jest jego wartość, tym lepiej olej zapobiega zużyciu elementów konstrukcyjnych maszyny.

Zastosowane heksagonalne azotki boru nie wpłynęły na zmianę wartości parametru MWSD czystej bazy olejowej SN150. Wszystkie trzy próby osiągnęły podobną wartość — ok. 0,7 mm (pakiet A4 — rys. 21).

W przypadku badania wpływu surfaktantów na właściwości przeciwzużyciowe oleju bazowego (pakiet B4) zauważono znaczny wpływ tych dodatków na zużycie modelowego węzła tarcia aparatu czterokulowego. Najlepszy okazał się sulfobursztynian, który dodany do oleju bazowego SN150 spowodował zmniejszenie średnich średnic skaz zużycia aż o 0,37 mm. Nieznacznie słabiej na właściwości przeciwzużyciowe oleju bazowego SN150 wpływała mieszanina obu surfaktantów (próba nr 4). Sam IKB pozytywnie wpływał na obniżenie parametru MWSD, jednak była to zmiana o wiele mniejsza niż przy wpływie sulfobursztynianu.

Analizując próbki zawierające nanoazotek (HBN1) (pakiet C4) oraz mikro-azotek (HBN2) (pakiet D4), zauważono bardzo duży wpływ sulfobursztynianu na poprawę właściwości przeciwzużyciowych oleju. Niezależnie od zastosowanego heksagonalnego azotku boru wyniki parametru MWSD były podobne (próby 7, 8 i 11, 12). Ponadto próby te osiągnęły lepsze wyniki niż próby zawierające tylko dodatki surfaktantów (próba nr 3 i 4). Zastosowanie imidu kwasu bursztynowego nie wpływało na zmianę wartości parametru MSWD (próby 5, 6 i 9, 10).

W przypadku porównania prób z dodatkiem IKB (E4) można zauważyć negatywny wpływ łączenia dodatków dyspergująco-myjących z azotkami boru na właściwości przeciwzużyciowe. Dla próby 6 i 10 uzyskano większą średnicę skaz zużycia niż dla prób z samym imidem kwasu bursztynowego.



Rys. 22. Wyniki porównawcze parametru MWSD

Próby z sulfobursztynianem (pakiet F4) wskazały na pozytywny wpływ współdziałania obu azotków z tym dodatkiem na właściwości przeciwzatarciowe oleju. Zarówno próba z HBN1 (nr 7), jak i z HBN2 (nr 11) powodowały mniejszą średnią średnicę skaz zużycia (MWSD) niż próba oleju z samym detergentem (próba nr 3).

Porównując próby zawierające oba surfaktanty (pakiet G4), można zauważyć lepsze wyniki parametru MWSD dla mieszanin z heksagonalnymi azotkami boru niż dla próby nr 4 bez dodatku h-BN. Mieszanina z nanoazotkiem (próba nr 8) osiąga nieznacznie lepszy wynik niż próba nr 12 z mikrocząstkami h-BN.

5. Wnioski końcowe

Na podstawie przeprowadzonych badań oraz analizy ich wyników sformułowano następujące wnioski końcowe:

1. Heksagonalny azotek boru można uznać za dodatek pozytywnie działający na właściwości smarnościowe oleju bazowego. Poprawiał on właściwości przeciwzatarciowe oleju bazowego SN150. Wskazują na to większe wartości parametrów normatywnych — ISL, WL.

2. Porównując między sobą oba badane azotki, można zauważyć, że nanocząstki o średniej średnicy $65 \div 75$ nm, w stężeniu 2% (m/m), wpływały pozytywniej niż mikrocząstki o średniej średnicy $0,7 \mu\text{m}$ na smarowanie węzła tarcia i ochronę przed zatarciem. Wpływ surfaktantów na właściwości przeciwwzrostowe jest również pozytywny.
3. Heksagonalny azotek boru poprawiał właściwości przeciwwzrostowe charakteryzowane przez parametr LWI. Dla zastosowanego normatywnego obciążenia mieszaniny z nanoazotkiem osiągały lepsze wyniki parametru LWI niż mieszaniny z azotkiem o większych cząstkach.
4. Heksagonalny azotek boru nie miał wpływu na poprawienie właściwości przeciwwzrostowych oleju bazowego SN150 w warunkach testu godzinowego przeprowadzonego na aparacie czterokulowym. Godzinny test zużycia, przeprowadzony na aparacie czterokulowym, prawdopodobnie powodował odwirowywanie h-BN z węzła tarcia. Próbkę z azotkami oraz dodatkiem imidu kwasu bursztynowego również zwiększały średnią średnicę skaz na badanych kulkach. Na poprawę właściwości przeciwwzrostowych wpływało zastosowanie sulfobursztynianu (z azotkami lub jako samodzielny dodatek).
5. Sulfobursztynian znacząco poprawiał właściwości przeciwwzrostowe i przeciwwzrostowe. Imid kwasu bursztynowego nieznacznie wpływał na poprawę właściwości smarnościowych badanych w warunkach testów przeprowadzonych na aparacie czterokulowym.
6. Skuteczny efekt wyhamowania sedymentacji w oleju SN150, zarówno nanocząstek h-BN, jak i mikrocząstek h-BN, zapewniło stosowanie imidu kwasu bursztynowego. Dodatek detergentu w postaci soli sodowych sulfobursztynianu przyspieszał proces sedymentacji. Dodanie sulfobursztynianu do imidu kwasu bursztynowego nie wpływało pozytywnie na zmniejszenie sedymentacji.
7. Nanocząstki heksagonalnego azotku boru sedymentowały szybciej niż cząstki o większej średniej średnicy z powodu ich intensywnej aglomeracji.
8. Potwierdzenie zastosowania heksagonalnego azotku boru jako dodatku poprawiającego smarność wymaga szerszych analiz, które uwzględnią między innymi właściwości fizykochemiczne środków smarnych.

Źródło finansowania pracy — działalność statutowa Wojskowej Akademii Technicznej.

Artykuł wpłynął do redakcji 12.10.2020. Zatwierdzono do publikacji 30.11.2020.

Arkadiusz Chodkiewicz <https://orcid.org/0000-0002-9255-8460>

Tadeusz Kałdoński <https://orcid.org/0000-0001-6483-3739>

LITERATURA

- [1] ABDULLAH M.I.H.C., ABDOLLAH M.F.B., AMIRUDDIN H., TAMADIN N., *The potential of hBN nanoparticles as friction modifier and antiwear additive in engine oil*, Mechanics and Industry, 17, 104, 2016
- [2] ANASTASIU S., JELESCU E., *Środki powierzchniowo czynne*, WNT, Warszawa 1973.
- [3] CHKHARTISHVILI L., DARCHIASHVILI M., GACHECHILADZE A., MARGIEV B., RUKHADZE L., TSAGA-REISHVILI O., *Hexagonal boron nitride as a solid lubricant additive (an overview)*, Nano Studies, 14, 2016, 91-98.
- [4] CHODKIEWICZ A., KAŁDOŃSKI T., *Analiza krajowych norm dotyczących badania właściwości smarowości na aparatach czterokulowych stosowanych w Polsce*, Biuletyn WAT, 69, 1, 2020, 129-152, DOI: 10.5604/01.3001.0014.2834.
- [5] DZIDO G., CHMIEL K., GIERZYCKI A., JARZĘBSKI A., *Badania modyfikacji nanocząstek TiO₂ i SiO₂ do zastosowań w nanokompozytach polimerowych*, Chemik, 65, 7, 2011, 621-626.
- [6] DZIDO G., CHMIEL K., GIERZYCKI A., JARZĘBSKI A., *Zawiesiny nanocząstek. Nowe właściwości i zastosowania*, Przemysł Chemiczny, 86, 12, 2007.
- [7] KAŁDOŃSKI T., *Podstawowe problemy analizowania procesów tribologicznych*, WAT, Warszawa 2015.
- [8] KAŁDOŃSKI T., *Tribologiczne zastosowania azotku boru*, Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa 2006.
- [9] KAŁDOŃSKI T., *Tribologiczne zastosowania azotku boru. Wydanie drugie, poprawione i uzupełnione*, Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa 2013.
- [10] *Karta charakterystyki imidu kwasu bursztynowego otrzymana wraz z produktem*, Avantor Performance Materials Poland S.A., Data aktualizacji: 2008-06-01
- [11] KURZYDŁOWSKI K., LEWANDOWSKA M., *Nanomateriały inżynierskie konstrukcyjne i funkcjonalne*, PWN, Warszawa 2011.
- [12] LADAVIÈRE R., MARTIN J.M., LE MOGNE T., VACHER B., CONSTANS B., IOVINE S., *Tribochemistry: Friction-induced lamellar solids from lubricant additives*, Tribology Series, 41, 2003, 15-22.
- [13] Materiały firmy Henze: http://www.henze-bnp.com/PDF/HeBoFill-410_PI_GB.pdf [dostęp: 14.05.2019 r.].
- [14] Materiały firmy Nanografi: <https://nanografi.com/nanoparticles/boron-nitride-bn-nanopowder-nanoparticles-purity-99-85-size-65-75-nm-hexagonal/> [dostęp: 20.06.2019 r.].
- [15] Materiały firmy Orlen: www.orlenoil.pl/PL/NaszaOferta/Produkty/Strony/OLEJ_BAZOWY_SN-150.aspx [dostęp: 10.12.2017 r.].
- [16] Materiały firmy PCC: <https://www.products.pcc.eu/pl/id/1094/sulfobursztynian-doss70gp-diethylhexyl-sodium-sulfosuccinate/> [dostęp: 14.04.2019 r.].
- [17] PŁAZA S., MARGIELEWSKI L., CIECHOWSKI W., *Wstęp do tribologii i tribochemia*, Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego, Łódź 2005.
- [18] PN-EN ISO 20623:2018-02 *Przetwory naftowe i produkty podobne. Oznaczenie właściwości przeciwwzrostowych i przeciwwzrostowych środków smarowych. Metoda czterokulowa (warunki europejskie)*, data publikacji 3.07.2019.
- [19] SENYK S., KAŁDOŃSKI T., *Ocena wpływu granulacji heksagonalnego azotku boru na właściwości smarowości bazowego smaru plastycznego*, Biuletyn WAT, 69, 1, 2020, 109-128, DOI: 10.5604/01.3001.0014.2831.
- [20] SENYK S., PEREHUDKA M., KAŁDOŃSKI T., *Badania smarowości olejów zawierających heksagonalny azotek boru*, Biuletyn WAT, 68, 1, 2019, 131-151, DOI: 10.5604/01.3001.0013.1476.

- [21] ŚWIĄTEK-PROKOP J., *Nanomateriały — zalety i zagrożenia*, Wydawnictwo Uniwersytetu Humanistyczno-Przyrodniczego im. Jana Długosza w Częstochowie, Częstochowa 2012.
- [22] TALIB N., SANI A.S.A., HAMZAH N.A., *Modified Jatropha nano-lubricant as metalworking fluid for machining process*, *Jurnal Tribologi*, 23, 2019, 90-96.
- [23] ZIELIŃSKI R., *Surfaktanty. Budowa, właściwości, zastosowania*, Wydawnictwa Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu, Poznań 2017.
- [24] ŻELECHOWSKA K., *Nanotechnologia w chemii i medycynie*, Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 2014.

A. CHODKIEWICZ, T. KAŁDOŃSKI

**Examination of lubricity properties of mineral base oil, containing
nanoparticles of hexagonal boron nitride, and evaluation of the influence
of surfactants on their sedimentation**

Abstract. The article presents the results of tests on the lubricity properties of SN150 base oil containing hexagonal boron nitride (h-BN) of different granulation. The boron nitride with a particle size below 100 nm and the second one with a particle size below 25 μm were used. The lubricity tests were carried out on a four-ball apparatus. The methodology of these tests was determined on the basis of the normative document PN-EN ISO 20623: 2018-02, which contains the following parameters characterising the lubricity: initial seizure load ISL [N], weld load WL [N], load-wear index LWI [N], mean wear scar diameter MWSD [mm] obtained in a long duration wear test under a specified load; wear-load curve, i.e., the dependence of the mean wear scar diameter on the load, was also performed. Tests were also carried out to check the influence of selected surfactants on the sedimentation process of hexagonal boron nitride in the SN150 mineral base oil. Based on the conducted research and their analysis, it was found that hexagonal boron nitride has a positive effect on the lubricating properties of the base oil; better results were obtained for the boron nano-nitride with a particle size below 100 nm. It was also found that the problem of sedimentation of the solid particles of hexagonal boron nitride was solved by the addition of succinimide dispersant.

Keywords: tribology, lubricity, boron nitride, surfactants, sedimentation

DOI: 10.5604/01.3001.0015.3623

