

Anna Zajezińska  
Instytut Nafty i Gazu, Kraków

## Stabilność koloidalna smarów plastycznych

### Wstęp

Trwałość struktury smarów plastycznych jest istotnym parametrem jakościowym wpływającym na właściwe smarowanie wężła tarcia, a pośrednio także na trwałość eksploatacyjną oraz niezawodność pracy maszyn i urządzeń.

Smarowanie wężła tarcia odbywa się głównie za pomocą oleju, stanowiącego zasadniczy komponent smaru. Smar plastyczny zawierający czynnik zagęszczający, którego struktura przestrzenna umożliwia związanie oleju, stanowi rodzaj „zasobnika” oleju smarowego. Umiarkowane,

ale ciągle wydatkowanie oleju ze smaru ma szczególne znaczenie w przypadku eksploatacji łożysk w wysokich temperaturach i zależy głównie od rodzaju oraz konsystencji smaru, a także od lepkości oleju podstawowego.

W warunkach laboratoryjnych stabilność układu olej-zagęszczacz oceniana jest przez pomiar skłonności do wydzielania oleju pod wpływem temperatury i ciśnienia, tj. metodyki modelującej zachowanie się smaru w trakcie magazynowania.

### Budowa i struktura smarów plastycznych

Smary plastyczne stanowią układy koloidalne, w których podstawowymi składnikami są: olejowa faza ciekła oraz zagęszczacz. Szkielet zewnętrzny tworzy zagęszczacz, zaś fazą ciekłą jest olej mineralny lub syntetyczny. Zagęszczacz tworzy elastyczną, przestrzenną strukturę sieciową, która wiąże fazę ciekłą – nadając smarowi wymaganą konsystencję [2, 7].

Smar utrzymuje właściwą strukturę dzięki istnieniu sił przyciągania międzycząsteczkowego, sił kapilarnych oraz poprzez mechaniczną okluzję, tj. wypełnienie zamkniętych przestrzeni we wnętrzu szkieletu strukturalnego zagęszczacza.

Do większości smarów – szczególnie tych pracujących w wysiłonych warunkach – wprowadza się dodatki uszlachetniające: inhibitory utlenienia, inhibitory korozji, dodatki smarne w postaci roztworów oraz dodatki stałe (na przykład grafit lub dwusiarczek molibdenu), a także dodatki adhezyjne i inne [2, 7, 8]. Orientacyjne udziały poszczególnych składników smarów przedstawiono w tablicy 1.

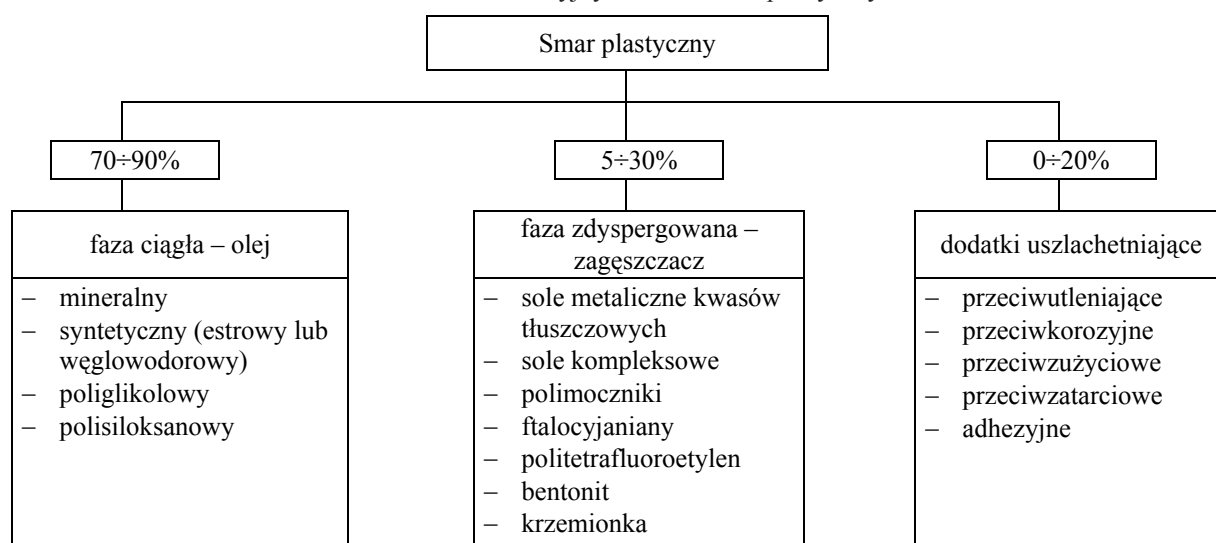
Faza ciekła stanowi podstawowy składnik smarów plastycznych, a jej udział w smarze wynosi ~70÷90%.

Decyduje ona o odporności na utlenianie w wysokich temperaturach, właściwościach smarnych, oporach ruchu w niskich temperaturach (determinujących minimalną temperaturę stosowania smarów plastycznych), podatności na zagęszczanie i innych. Jako faza ciekła smarów plastycznych stosowane są oleje mineralne, oleje syntetyczne (estrowe i węglowodorowe), oleje poliglikolowe oraz oleje polisiloksanowe [2, 8, 10].

W charakterze zagęszczaczy wykorzystywane są różnorodne substancje – najczęściej są to sole metaliczne kwasów tłuszczowych. W zależności od rodzaju wodorotlenku metalu, stosowanego w reakcji neutralizacji kwasów tłuszczowych, uzyskuje się smary: wapniowe, sodowe, litowe lub glinowe.

Oprócz prostych soli, w charakterze zagęszczaczy stosuje się także sole kompleksowe, stanowiące sole kwasów tłuszczowych oraz niskocząsteczkowych kwasów organicznych takich metali jak wapń, lit lub glin. Smary kompleksowe cechuje zazwyczaj wyższa odporność termiczna w porównaniu ze smarami zagęszczonymi solami prostymi [2, 8, 10].

Tablica 1. Orientacyjny skład smarów plastycznych



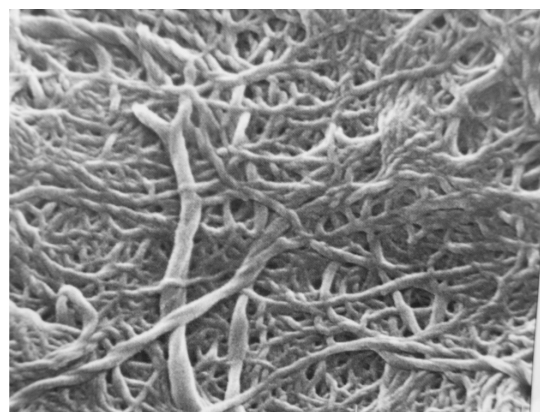
Tablica 2. Średnie rozmiary włókien zagęszczaczy mydlanych

Typ zagęszczacza	Średnie rozmiary [μm]	
	średnica	długość
Sodowy długowłóknisty	1,0	100,0
Sodowy krótkowłóknisty	0,2	2,0
Wapniowy	0,1	1,0
Litowy stearynianowy	0,2	25,0
Litowy 12-hydroksystearynianowy	0,2	2,0
Wapniowy kompleksowy	0,1	1,0
Glinowy kompleksowy	0,1	1,0
Litowy kompleksowy	0,1	1,0

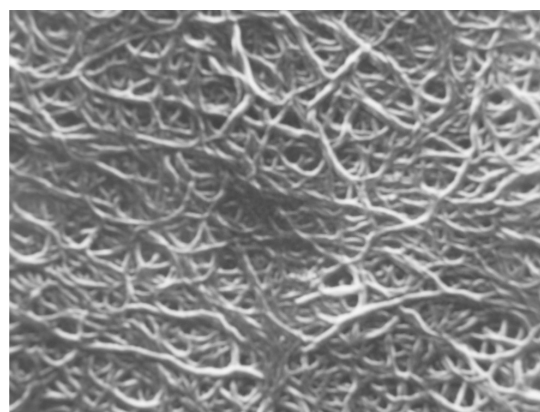
Do zagęszczania smarów stosowane są również organiczne pochodne mocznika, ftalocyjaniany, politetrafluoroetylen oraz zagęszczacze nieorganiczne – takie jak modyfikowane bentonity czy krzemionka koloidalna.

Zagęszczacze tworzące wewnętrzną siatkę strukturalną smaru przybierają różnorodne kształty – nitek, płytek, włókien lub cząstek kulistych. Zagęszczacze mydlane tworzą charakterystyczne, nitkowate, skręcone włókna, których średnica i długość zależą od typu mydła oraz od warunków wytrącania [2, 6]. Średnie rozmiary włókien zagęszczaczy przedstawiono w tablicy 2. Długie włókna – o rozmiarach do 100 μm – tworzą mydła sodowe. Średnimi rozmiarami, rzędu 25 μm, charakteryzują się mydła litowe, stearynianowe, a niewielkie rozmiary włókien, rzędu 1÷2 μm, wykazują sole litowe kwasu 12-hydroksystearynowego. Zagęszczacze kompleksowe wapniowe i litowe tworzą włókna o rozmiarach około 1 μm [2, 6].

Strukturę smaru litowego hydroksystearynianowego oraz smaru wapniowego hydratyzowanego, określoną przy zastosowaniu mikroskopu elektronowego przy powiększeniu 20 000 razy, przedstawiono na rysunkach 1 i 2.



Rys. 1. Struktura smaru litowego hydroksystearynyanowego (mikroskop elektronowy – powiększenie 20 000 razy) [6]



Rys. 2. Struktura smaru wapniowego hydratyzowanego (mikroskop elektronowy – powiększenie 20 000 razy) [6]

Podstawową cechą określającą stopień związania oleju przez zagęszczacz jest parametr określany jako „stabilność strukturalna”. Pod wpływem wysokiej temperatury oraz ciśnienia, smary wykazują tendencję do wydzielania oleju [2, 5, 10].

Ogólnie przyjmuje się, że około 30% oleju związane jest siłami przyciągania międzycząsteczkowego oddziałującymi pomiędzy zagęszczaczem a składnikami oleju. Tej części oleju (ze względu na jej silne związanie) nie da się wydzielić ze smaru plastycznego – chyba że zastosuje się ekstrakcję rozpuszczalnikami.

Około 70% oleju związane jest siłami kapilarnymi

oraz zaokludowane w wolnych przestrzeniach szkieletu strukturalnego zagęszczacza. Ta część oleju, z uwagi na jej słabe związanie, wykazuje tendencję do częściowego wydzielania się pod działaniem temperatury oraz ciśnienia. Niewielkie wydzielanie oleju, rzędu kilku procent, jest dopuszczalne, lecz większe zaburza warunki pracy smaru, istotnie zmieniając jego właściwości użytkowe [2, 5, 10].

### Metody badania tendencji smaru do wydzielania oleju

Badania stabilności strukturalnej smarów wykonuje się w celu oceny skłonności do wydzielania oleju w czasie magazynowania oraz dla modelowania trwałości struktury w trakcie eksploatacji.

Stopień związania oleju w smarze plastycznym można ocenić za pomocą metody opartej na badaniu tendencji do wydzielania oleju pod wpływem temperatury, bądź metod, w których czynnikiem wydzielającym olej ze smaru jest ciśnienie (olej jest „wyprasowywany”).

Aktualnie najczęściej stosowane są następujące, znormalizowane metody badań:

- DIN 51817-1998 [3] (równoważna IP 121) – zgodnie z tą metodą, smar plastyczny umieszczony w metalowym cylindrze poddawany jest ciśnieniu wytwarzanemu przez tłoczek o masie 100 g. Ilość oleju, która wydziel się po określonym czasie (norma przewiduje 24- lub 168-godzinne badanie) stanowi miarę trwałości struktury smaru i skłonności do wydzielania oleju podczas magazynowania.
- ASTM D 1742-2006 [1] – metoda określająca tendencję smaru do wydzielania oleju pod wpływem ciśnienia, modelująca stabilność struktury smaru w warunkach statycznych (podczas jego przechowywania). Smar, umieszczony w metalowym naczyniu wyposażonym w sito o znormalizowanych wymiarach boku oczka kwadratowego 75  $\mu\text{m}$ , poddawany jest ciśnieniu 1,7 kPa. Badanie prowadzone jest w temperaturze

25°C w ciągu 24 godzin. Po przeprowadzeniu testu określa się wagowo ilość oleju wydzielonego ze smaru.

- Federal Test Method Standard 791-321-1986 [4] – metoda określająca tendencję smaru do wydzielania oleju pod wpływem temperatury. Badaną próbkę smaru umieszcza się w stożku, wykonanym z niklowej siatki o rozmiarze 60 mesh (558 otworów na 1  $\text{cm}^2$ ), przy użyciu uchwyty zawieszca w zlewce o pojemności 200 ml i umieszcza w termostacie powietrznym. Badanie prowadzi się w temperaturze 177°C przez 30 godzin. Po przeprowadzeniu testu określa się wagowo ilość wydzielonego oleju.
- PN-V-04047-2002 [9] – metoda PN-V-04047 stanowi adaptację amerykańskiej metody FTMS 791-321-1986. Opracowana została w Normalizacyjnej Komisji Problemowej ds. Techniki Wojskowej i Zaopatrzenia, jako metoda przewidziana do badań smarów plastycznych stosowanych w sprzęcie wojskowym. Postanowienia tej normy mogą być stosowane również we wszystkich obszarach działalności cywilnej, gdzie zalecane są smary plastyczne. Metoda PN-V-04047 jest metodą bardziej uniwersalną, umożliwiającą szerszy zakres stosowania w porównaniu z FTMS 791-321 – dopuszczająca możliwość prowadzenia badania w różnych temperaturach i w różnym czasie, zgodnie z parametrami przewidzianymi w normach przedmiotowych na smary.

### Badania stabilności koloidalnej smarów plastycznych

Do badań stabilności koloidalnej smarów plastycznych, w charakterze modelowych próbek, zastosowano trzy podstawowe gatunki smarów do wielofunkcyjnych zastosowań, zawierające następujące rodzaje zagęszczaczy:

- 12-hydroksystearynian litu,
- kompleksowy zagęszczacz litowy,
- kompleksowy zagęszczacz glinowy.

Smary wytwarzano w trzech klasach konsystencji (od 1 do 3), z zastosowaniem oleju mineralnego o lepko-

ści kinematycznej 89  $\text{mm}^2/\text{s}$  w temperaturze 40°C oraz syntetycznego oleju węglowodorowego o lepkości kinematycznej 81,4  $\text{mm}^2/\text{s}$  w temperaturze 40°C.

Smary litowe hydroksystearynianowe wytwarzano w konwencjonalny sposób – poprzez reakcję neutralizacji kwasu 12-hydroksystearynowego wodnym roztworem wodorotlenku litu, odwodnienie mydeł, wytworzenie roztworu olejowego mydeł w wysokiej temperaturze oraz ich krystalizację w oleju.

Syntezę zagęszczacza kompleksowego litowego prowadzono w środowisku oleju podstawowego, na drodze reakcji neutralizacji kompozycji kwasów karboksylowych (monofunkcyjnego i dwufunkcyjnego) wodną zawiesiną monohydratu wodorotlenku litu.

Smary kompleksowe glinowe wytwarzano w reakcji cyklicznego hydroksystearynianu glinu z kwasem benzoesowym, w środowisku oleju podstawowego.

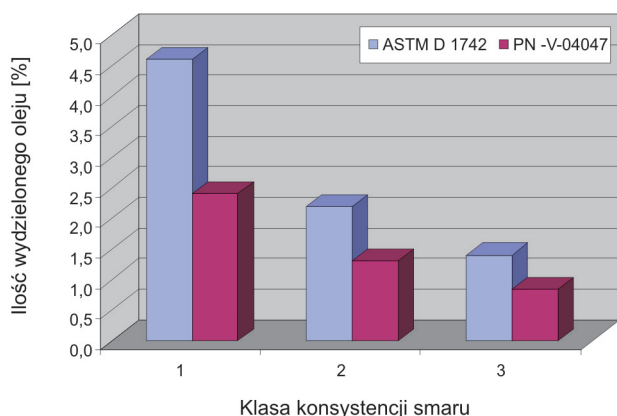
Charakterystykę stosowanych w badaniach próbek smarów plastycznych przedstawiono w tablicach 3 i 4.

Tablica 3. Charakterystyka stosowanych w badaniach próbek smarów plastycznych – olej mineralny

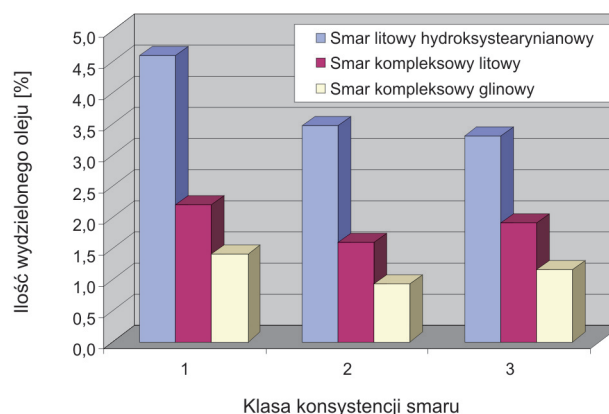
Numer próbki, oznaczenie	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Rodzaj zagęszczacza	12-hydroksystearynian litu			kompleksowy litowy			kompleksowy glinowy		
Ilość zagęszczacza [%]	6,5	8,5	9,5	8,0	9,5	10,5	6,5	8,0	9,0
1. Penetracja w temperaturze 25°C według PN-88/C-04133 [mm/10]	321	265	244	335	281	228	332	269	223
2. Klasa konsystencji według PN-85/C-04095	1	2	3	1	2	3	1	2	3
3. Temperatura kroplenia według PN-84/C-04139 [°C]	198	202	203	251	257	263	270	271	284
4. Stabilność mechaniczna według PN-62/C-04144 [%]	12,9	14,3	16,1	7,6	9,1	8,9	6,1	6,7	5,4

Tablica 4. Charakterystyka stosowanych w badaniach próbek smarów plastycznych – olej syntetyczny

Smar, numer partii	10	11	12
Rodzaj zagęszczacza	litowy, prosty	kompleksowy litowy	kompleksowy glinowy
Ilość zagęszczacza [%]	9,0	9,8	8,8
1. Penetracja w temperaturze 25°C według PN-88/C-04133 [mm/10]	283	274	268
2. Klasa konsystencji według PN-85/C-04095	2	2	2
3. Temperatura kroplenia według PN-84/C-04139 [°C]	201	263	279
4. Stabilność mechaniczna według PN-62/C-04144 [%]	15,1	8,8	6,6



Rys. 3. Wyniki badania wydzielania oleju ze smaru litowego hydroksystearynianowego, wytworzonego z udziałem oleju mineralnego

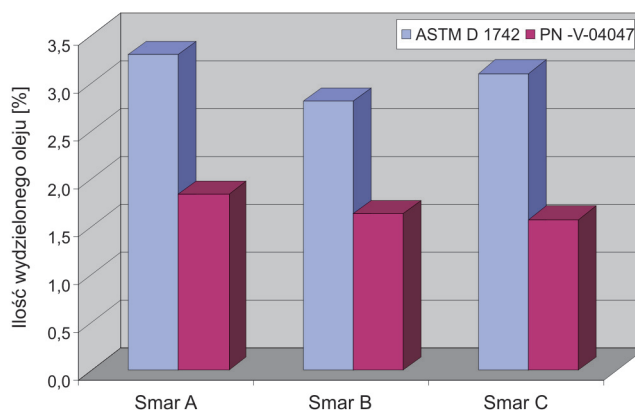


Rys. 4. Wyniki badania wydzielania oleju ze smaru według ASTM D 1742

Badania stabilności koloidalnej smarów plastycznych prowadzono stosując metody ASTM D 1742-2006 [1] oraz PN-V-04047-2002 [9]. Dla każdej próbki smaru prowadzono cztery równoległe oznaczenia i określano średnią wartość wyniku. Wyniki badań przedstawiono na rysunkach 3÷5.

Rys. 5. Wyniki badania wydzielania oleju ze smarów plastycznych klasy konsystencji 2, wytworzonych z udziałem oleju syntetycznego

Smar A – smar litowy hydroksystearynianowy; smar B – smar litowy kompleksowy; smar C – smar kompleksowy glinowy



### Omówienie wyników badań

Przedstawiony materiał doświadczalny, uzyskany na podstawie badań smarów plastycznych wytworzonych z udziałem trzech typów zagęszczaczy, daje podstawy do stwierdzenia, że określenie stopnia związania oleju przez strukturę przestrzenną zagęszczacza jest w znacznym stopniu zależne od zastosowanej procedury badawczej.

Metodyka badawcza, w której czynnikiem wymuszającym separowanie oleju ze smaru jest ciśnienie, jest metodą stwarzającą trudniejsze warunki dla utrzymania stabilnej struktury plastycznej smaru.

Wytworzone smary, zawierające sole proste i sole kompleksowe, w warunkach badania określonych normą ASTM D 1742 wykazują większą skłonność do wydzielania oleju. Wartości liczbowe tego parametru wahają się w granicach:  $0,85 \div 1,15\%$  – dla smarów klasy konsystencji 3 oraz  $3,31 \div 4,60\%$  – dla smarów klasy konsystencji 1.

Badanie skłonności do wydzielania oleju ze smaru w temperaturze  $100^{\circ}\text{C}$  w ciągu 24 godzin (norma PN-V-04047) jest

metodą bardziej zachowawczą; ilość wydzielonego oleju dla analizowanych próbek smarów wynosi:  $0,40 \div 0,85\%$  – dla smarów klasy konsystencji 3 oraz  $2,38 \div 2,60\%$  – dla smarów klasy konsystencji 1.

Dla próbek smarów zawierających kilka rodzajów zagęszczaczy daje się zauważyć niewielkie zróżnicowanie w zakresie tendencji do separowania oleju. Brak wyraźnych różnic w analizowanym parametrze może być spowodowany odmienną zawartością zagęszczacza, wymaganą do wytworzenia smaru o określonej klasie konsystencji.

Z przedstawionych danych wynika również, że wszystkie trzy gatunki smarów wytworzone z udziałem syntetycznego oleju węglowodorowego wykazują wyższą tendencję do wydzielania oleju – i to zarówno w teście ciśnieniowym, jak i prowadzonym zgodnie z metodyką wydzielania oleju pod wpływem temperatury, co pokazano na przykładzie smarów klasy konsystencji 2.

Artykuł nadesłano do Redakcji 8.03.2011 r. Przyjęto do druku 28.04.2011 r.

Recenzent: dr Michał Krasodomski, prof. INiG

### Literatura

- [1] ASTM D 1742-2006 *Standard Test Method for Oil Separation from Lubricating Grease During Storage*.
- [2] Boner C.J.: *Modern Lubricating Greases*. Scientific Publication Ltd. England, 1984.
- [3] DIN 51817-1998 *Bestimmung der Ölabscheidung aus Schmierfetten unter statischen Bedingungen*.
- [4] Federal Test Method Standard 791-321-1986 *Oil Separation from Lubricating Grease (Static Technique)*.
- [5] Honary L.: *The Impact of Oil Separation on The Apparent Viscosity of Grease*. Presentations for 72<sup>nd</sup> Annual Meeting NLGI. The Provide Paper Abstracts. NLGI Spokesman, 69, 7, 9, October 2005.
- [6] Kay J., Panesar R., Turner D.: *A Micrografic Comparison of Greases: Stracto Contactor Reactor vs. Kettles*. NLGI Spokesman, 68, 9, 20–32, December 2004.
- [7] Lansdown A.R.: *Lubrication. A Practical Guide to Lubricant selection*. PergamonPress, England, 1986.
- [8] Neale M.J.: *Lubrication – A Tribology Handbook*. Butterworth – Heinemann Ltd. Oxford, 1993.
- [9] PN-V-04047-2002 *Przetwory naftowe. Badanie wydzielania oleju ze smaru w wysokich temperaturach*.
- [10] The Lubrizol Corporation. *Greases – Ready Reference*, 1999.



Dr inż. Anna ZAJEZIERSKA – absolwentka Wydziału Chemicznego Politechniki Krakowskiej. Zastępca Kierownika Zakładu Olejów, Środków Smarowych i Asfaltów Instytutu Nafty i Gazu w Krakowie. Specjalizuje się w zagadnieniach technologii wytwarzania środków smarowych do zastosowań przemysłowych i dla motoryzacji oraz oceną ich właściwości eksploatacyjnych. Autorka wielu publikacji patentowych.