

WOJSKOWA AKADEMIA TECHNICZNA

im. Jarosława Dąbrowskiego



ROZPRAWA DOKTORSKA

Eksperymentalne badania właściwości tribologicznych smarów
plastycznych zawierających heksagonalny azotek boru o różnym
udziale nanocząstek i mikrocząstek

mgr inż. Szymon Senyk

Promotor: prof. dr hab. inż. Tadeusz Kałdoński

Promotor pomocniczy: ppłk dr inż. Krzysztof Gocman

Warszawa 2025

Pragnę złożyć serdeczne podziękowania Promotorowi Panu prof. dr. hab. inż. Tadeuszowi Kałdońskiemu za życzliwe kierownictwo naukowe, cenne wskazówki, oraz inspirującą współpracę podczas realizacji pracy doktorskiej.

Dziękuję również Promotorowi Pomocniczemu, Panu ppłk. dr. inż. Krzysztofowi Gocmanowi, za zaangażowanie, pomoc merytoryczną oraz wsparcie w organizacji i realizacji badań.

Wyrazy wdzięczności składam Pracownikom Zakładu Materiałów Pędnych i Smarów Wydziału Inżynierii Mechanicznej Wojskowej Akademii Technicznej za serdeczność oraz wszelką pomoc w prowadzeniu prac eksperymentalnych. W szczególny sposób pragnę podziękować mgr. inż. Arkadiuszowi Chodkiewiczowi, mojemu towarzyszowi drogi naukowej, za wsparcie w realizacji badań i wspólne zgłębianie tajników tribologii.

Pragnę także podziękować wszystkim Pracownikom Wojskowej Akademii Technicznej oraz innych organizacji, których pomoc okazała się nieoceniona podczas tworzenia niniejszej pracy.

Słowa wdzięczności kieruję do mojej rodziny – za nieustające wsparcie, cierpliwość oraz bezwarunkową wiarę we mnie. Szczególnie pragnę podziękować mojej Żonie, Mamie oraz Siostrze, których obecność była dla mnie źródłem motywacji.

Spis treści

Wykaz ważniejszych skrótów i symboli	6
Wprowadzenie.....	10
1. Analiza stanu zagadnienia.....	13
1.1. Ogólna charakterystyka smarów plastycznych	13
1.1.1. Definicja i skład smarów plastycznych	13
1.1.2. Technologia wytwarzania i zastosowanie smarów plastycznych	19
1.1.3. Struktura smarów plastycznych	21
1.1.4. Podstawy reologii smarów plastycznych	23
1.2. Właściwości smarów plastycznych i metody ich badania	25
1.2.1. Smar plastyczny jako element systemu tribologicznego	25
1.2.2. Właściwości tribologiczne smarów plastycznych	26
1.2.3. Pozostałe właściwości użytkowe smarów plastycznych	36
1.3. Heksagonalny azotek boru w roli dodatku do smarów plastycznych	41
1.3.1. Tribologiczne zastosowania smarów stałych.....	41
1.3.2. Ogólna charakterystyka heksagonalnego azotku boru.....	43
1.3.3. Nanododatki do smarów plastycznych	46
1.3.4. Metody badania właściwości fizykochemicznych heksagonalnego azotku boru..	51
1.4. Analiza literatury dotyczącej zastosowania heksagonalnego azotku boru w smarach plastycznych	53
1.4.1. Zakres i struktura analizy	53
1.4.2. Właściwości tribologiczne smarów plastycznych z dodatkiem heksagonalnego azotku boru	54
1.4.3. Inne właściwości użytkowe smarów plastycznych z dodatkiem heksagonalnego azotku boru	73
1.5. Wstępne badania własne	79
2. Podsumowanie analizy stanu zagadnienia – wnioski programowe	82
3. Teza, cele, zakres pracy oraz charakterystyka obiektów badań	88
3.1. Teza i cele pracy	88
3.2. Zakres i program pracy	88
3.3. Obiekty badań	91
3.3.1. Smary plastyczne	91
3.3.2. Heksagonalny azotek boru.....	94

3.3.3. Procedura przygotowania smarów plastycznych.....	94
3.3.4. Opis struktury badanych systemów tribologicznych.....	97
3.3.5. Elementy węzłów tribologicznych.....	101
4. Metodyki badawcze.....	103
4.1. Metodyki badań właściwości heksagonalnego azotku boru i bazowych smarów plastycznych.....	103
4.1.1. Metodyki badań właściwości heksagonalnego azotku boru	103
4.1.1.1. Metodyka badań stanów chemicznych pierwiastków występujących na powierzchni próbek heksagonalnego azotku boru	103
4.1.1.2. Metodyka badań struktury krystalicznej heksagonalnego azotku boru	104
4.1.1.3. Metodyka badań morfologii i rozmiarów cząstek heksagonalnego azotku boru	105
4.1.1.4. Metodyka badań struktury porowatej cząstek heksagonalnego azotku boru...	107
4.1.2. Metodyka badań właściwości reologicznych bazowych smarów plastycznych .	109
4.2. Metodyki badań właściwości tribologicznych smarów plastycznych.....	110
4.2.1. Metodyka badań oporów tarcia i zużycia w ruchu posuwisto-zwrotnym na UNMT	110
4.2.2. Metodyka badań zużycia po testach tribologicznych realizowanych w ruchu posuwisto-zwrotnym na UNMT	115
4.2.3. Metodyka badań właściwości smarnościowych na aparacie czterokulowym ..	118
4.2.4. Metodyka badań oporów tarcia w ruchu obrotowym na UNMT – charakterystyki Stribecka	123
4.2.5. Metodyka badań mikroskopowych oddziaływania heksagonalnego azotku boru w analizowanych układach tribologicznych	128
4.3. Metodyki badań innych właściwości użytkowych smarów plastycznych	129
4.3.1. Metodyka badań temperatury kroplenia	129
4.3.2. Metodyka badań konsystencji i stabilności mechanicznej	131
4.3.3. Metodyka badań mikroskopowych struktury smarów plastycznych.....	133
4.4. Metodyka badań na mikroskopie świetlnym	135
4.5. Metodyka statystycznej analizy wyników badań.....	136
5. Wyniki badań eksperymentalnych	137
5.1. Wyniki badań właściwości heksagonalnego azotku boru i bazowych smarów plastycznych.....	137
5.1.1. Wyniki badań właściwości heksagonalnego azotku boru.....	137

5.1.1.1. Wyniki badań stanów chemicznych pierwiastków występujących na powierzchni próbek heksagonalnego azotku boru	137
5.1.1.2. Wyniki badań struktury krystalicznej heksagonalnego azotku boru	139
5.1.1.3. Wyniki badań morfologii i rozmiarów cząstek heksagonalnego azotku boru .	141
5.1.1.4. Wyniki badań struktury porowatej cząstek heksagonalnego azotku boru	143
5.1.2. Wyniki badań właściwości reologicznych bazowych smarów plastycznych...	146
5.1.3. Podsumowanie	147
5.2. Wyniki badania właściwości tribologicznych smarów plastycznych	148
5.2.1. Wyniki badań oporów tarcia i zużycia w ruchu posuwisto-zwrotnym na UNMT	148
5.2.2. Wyniki badań właściwości smarnościowych na aparacie czterokulowym	175
5.2.3. Wyniki badań oporów tarcia w ruchu obrotowym na UNMT – charakterystyki Stribecka	206
5.2.4. Wyniki badań mikroskopowych oddziaływania heksagonalnego azotku boru w analizowanych układach tribologicznych	244
5.2.5. Podsumowanie	256
5.3. Wyniki badań innych właściwości użytkowych smarów plastycznych.....	258
5.3.1. Wyniki badań temperatury kroplenia	258
5.3.2. Wyniki badań konsystencji i stabilności mechanicznej.....	262
5.3.3. Wyniki badań mikroskopowych struktury smarów plastycznych	266
5.3.4. Podsumowanie	271
6. Podsumowanie wyników badań i ich analizy	273
Wnioski końcowe i prognozy badawcze.....	280
Streszczenie pracy	283
Wykaz rysunków.....	288
Wykaz tabel.....	293
Literatura	296

Wykaz ważniejszych skrótów i symboli

2D-NLDFT	– Non-local Density Functional Theory, metoda nielokalnej teorii funkcyjności
2θ	– kąt dyfrakcji w metodzie dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego
Aμ	– amplituda wartość współczynnika tarcia (charakterystyki Stribeck)
AFM	– Atomic Force Microscopy, mikroskopia sił atomowych
AISI	– American Iron and Steel Institute, Amerykański Instytut Żelaza i Stali
a_m	– powierzchnia monowarstwy w metodzie BET
AS	– anti-seizure, dodatki przeciwzatarciowe
ASTM	– American Society for Testing and Materials, Amerykańskie Stowarzyszenie Badań i Materiałów
AW	– anti-wear, dodatki przeciwzużyciowe
BET	– Brunauer-Emmett-Teller Method, analiza izoterm adsorpcji par gazu
C	– stała równowagi adsorpcji w metodzie BET
CEC	– Coordinating European Council, Koordynująca Rada Europejska
CETR	– Centre for Tribology Research, USA
Cps	– zliczenia na sekundę w metodzie dyfrakcji rentgenowskiej
CSIL	– cross-section profile integration over the length, całkowanie profilu zużycia wzdłuż całej ścieżki zużycia lub długości skoku ślizgowego
D₅₀	– średnica ekwiwalentna cząstek heksagonalnego azotku boru odniesiona do objętości kuli
D_{BN}	– średnia średnica ekwiwalentna cząstek heksagonalnego azotku boru
d_k	– średnica śladu zużycia na kuli (UNMT, aparat czterokulowy)
d_{kśr}	– średnia średnica śladu zużycia na kuli (UNMT, aparat czterokulowy)
DLS	– Dynamic Light Scattering, technika dynamicznego rozproszenia światła
D_z	– średnica skaz w próbie zużycia (aparat czterokulowy)
EDX/EDS	– Energy Dispersive X-ray Analysis/Energy Dispersive Spectroscopy, analiza rentgenowska z dyspersją energii
EHL	– elasto-hydrodynamic lubrication, smarowanie elastohydrodynamiczne
EP	– extreme pressure, dodatki działające w warunkach wysokich nacisków
ESEM	– Environmental Scanning Electron Microscopy, tryb środowiskowy SEM
f	– częstotliwość oscylacyjna (UNMT)

FM	– friction modifiers, dodatki – modyfikatory tarcia
F_p	– siła obciążająca (UNMT)
F_t	– siła tarcia (UNMT)
 G* 	– moduł sprężystości zespolonej
G'	– składowa sprężysta modułu sprężystości zespolonej
G''	– składowa lepka modułu sprężystości zespolonej
GOST	– Gosudarstwiennyj standard, Standard Państwowy w Federacji Rosyjskiej
G_{oz}	– graniczne obciążenie zużycia (aparat czterokulowy)
h-BN	– heksagonalny azotek boru
HRC	– twardość w skali Rockwella
I_h	– wskaźnik zużycia pod obciążeniem (aparat czterokulowy)
ISL	– Initial Seizure Load, najmniejsze obciążenie zacierające (aparat czterokulowy)
ISO	– International Organization for Standardization, Międzynarodowa Organizacja Normalizacyjna
IUPAC	– International Union of Pure and Applied Chemistry, Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej
L_{He}	– liczba Herseya
LNSL	– Last Nonseizure Load, największe obciążenie niezacierające (aparat czterokulowy)
L_s	– amplituda, długość skoku ślizgowego (UNMT)
L_{St}	– liczba Stribecka
LVE	– Linear Viscoelastic Region, obszar liniowej lepkośćsprężystości
LWI	– Load-Wear Index, wskaźnik zużycia pod obciążeniem (aparat czterokulowy)
M_t	– moment tarcia (aparat czterokulowy)
MWSD	– Mean Wear Scar Diameter, średnia średnica skaz zużycia (aparat czterokulowy)
n	– prędkość obrotowa (aparat czterokulowy lub UNMT)
NLGI	– National Lubricating Grease Institute, Narodowy Instytut Smarów Plastycznych
n_{St}	– prędkość próbki w układzie ciernym zestawu UNMT (charakterystyki Stribeck)

P	– obciążenie węzła tarcia (aparat czterokulowy lub UNMT)
P₁₀₀₀₀	– penetracja smaru plastycznego w temperaturze 25°C po przedłużonym ugniataniu w 10000 podwójnych suwach tłoka
P₆₀	– penetracja smaru plastycznego w temperaturze 25°C po ugniataniu w 60 podwójnych suwach tłoka
P_{max}	– maksymalne możliwe obciążenie węzła tarcia aparatu czterokulowego
P_n	– największe obciążenie niezacierające (aparat czterokulowy)
PN	– Polska Norma
PN-EN	– Polska Norma wprowadzająca normę europejską
PN-EN ISO	– Polska Norma wprowadzająca normę międzynarodową
P_{oz}	– graniczny nacisk zatarcia, parametr nienormatywny (aparat czterokulowy)
P_p	– początkowe naciski jednostkowe (aparat czterokulowy lub UNMT)
P_p	– średnie pole przekroju poprzecznego na płytce testowej (UNMT)
PSD	– Pore Size Distribution, rozkład objętości porów
p_{St}	– naciski jednostkowe w węźle tarcia zestawu UNMT (charakterystyki Stribeck)
P_t	– obciążenie zacierające (aparat czterokulowy)
PTFE	– Politetrafluoroetylen
P_z	– obciążenie zespawania (aparat czterokulowy)
R²	– współczynnik determinacji
R_a	– średnie arytmetyczne odchylenie profilu od linii średniej
r_t	– promień tarcia w badaniach w ruchu obrotowym (UNMT)
SAE	– Society of Automotive Engineers, Stowarzyszenie Inżynierów Motoryzacji
S_{BET}	– powierzchnia właściwa wyznaczona metodą BET
SEM	– Scanning Electron Microscopy, skaningowa mikroskopia elektronowa
SIB	– sulphurized isobutylene, siarkowany izobutylen
S_{mech}	– stabilność mechaniczna smaru plastycznego
STEM	– Scanning Transmission Electron Microscopy, skaningowa mikroskopia elektronowa z możliwością pracy w transmisji
STP	– Standard Temperature and Pressure, warunki standardowe
TEM	– Transmission Electron Microscopy, transmisyjna mikroskopia elektronowa
T_k	– temperatura kroplenia smaru plastycznego
UNMT	– Universal Nano & Micro Tester

v	– prędkość ślizgowa
V_t	– całkowita objętość porów
WAT	– Wojskowa Akademia Techniczna w Warszawie
WDS	– Wavelength Dispersive Spectroscopy, spektroskopia rentgenowska z długością fali
WIM	– Wydział Inżynierii Mechanicznej WAT
WL	– weld load, obciążenie zespawania (aparat czterokulowy)
WP	– weld point, obciążenie zespawania (aparat czterokulowy)
w_p	– szerokość śladu zużycia na płytce testowej (UNMT)
WTC	– Wydział Nowych Technologii i Chemii WAT
XPS	– X-ray Photoelectron Spectroscopy, rentgenowska spektroskopia fotoelektronów
XRD	– X-ray Diffraction, dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego
ZDDP	– zinc dialkyldithiophosphate, dialkilotiofosforan cynku
Z_p	– objętość zużycia na płytce testowej (UNMT)
η_{St}	– lepkość dynamiczna smaru plastycznego (charakterystyki Stribeck)
μ	– współczynnik tarcia
μ_{max}	– maksymalna wartość współczynnika tarcia (charakterystyki Stribeck)
μ_{min}	– minimalna wartość współczynnika tarcia (charakterystyki Stribeck)
μ_{sr}	– średnia wartość współczynnika tarcia (UNMT)
τ₀	– naprężenie styczne graniczne
σ	– odchylenie standardowe od wartości średniej

Wprowadzenie

Zagadnienia tarcia, zużywania oraz smarowania ruchomych styków ciał stałych są przedmiotem badań prowadzonych w ramach tribologii. Ich istotność została podkreślona już w 1966 roku w raporcie [53] o stanie techniki, szkolnictwa i badań w zakresie użytkowania i smarowania maszyn, przygotowanym przez zespół pod kierownictwem Petera Josta. W raporcie tym wykazano, że koszty związane ze zjawiskami tribologicznymi stanowiły 1,1–1,4% produktu krajowego brutto Wielkiej Brytanii. Zwrócenie uwagi na te problemy stało się ważnym impulsem do rozwoju tribologii. Wyzwania oraz cele zdefiniowane w tamtym okresie pozostają nadal aktualne, co potwierdzają dane przedstawione w 2017 roku przez Kennetha Holmberga i Aliego Erdemira w pracy [42], dotyczącej wpływu tribologii na globalne zużycie energii oraz związane z tym koszty i emisje. Autorzy dowiedli, że około 23% światowego zużycia energii pochodzi z kontaktów tribologicznych, co w dalszym ciągu generuje znaczne koszty. Aby je zredukować, niezbędne są nowe technologie, które umożliwią ograniczenie oporów tarcia oraz lepszą ochronę przed zużyciem współpracujących elementów maszyn i urządzeń. Wśród takich rozwiązań wskazuje się koncepcje związane ze środkami smarnymi, materiałami, projektowaniem komponentów oraz metodami projektowania systemów tribologicznych [42].

Niniejsza praca doktorska dotyczy smarów plastycznych, stanowiących jedną z podstawowych grup środków smarnych. Smar plastyczny jest kompozycją oleju bazowego oraz zagęszczacza, a oprócz tych dwóch faz układu koloidalnego zawiera także dodatki uszlachetniające. Rozwój w dziedzinie smarów plastycznych wiąże się między innymi z opracowaniem nowych dodatków. Jednym z materiałów rozpatrywanych jako domieszka do smarów plastycznych jest heksagonalny azotek boru (h-BN). Przemawiają za tym jego naturalne właściwości smarujące, wynikające ze struktury krystalicznej oraz inne korzystne cechy, takie jak wysoka wytrzymałość mechaniczna, dobra przewodność cieplna, a także doskonała stabilność chemiczna i termiczna [22, 63, 142]. Materiał ten jest ponadto nietoksyczny i wykazuje małą szkodliwość dla środowiska naturalnego [142]. Potencjalne korzyści wynikające z właściwości h-BN stanowiły jedną z przesłanek do uczynienia go przedmiotem niniejszej pracy doktorskiej.

Badania naukowe dotyczące możliwości zastosowania heksagonalnego azotku boru jako dodatku do smarów plastycznych zostały przeprowadzone w Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie [63]. Były to jedne z pierwszych badań dotyczących

tego zagadnienia, których efekty można odnaleźć w literaturze światowej. Podobnie jak wiele późniejszych prac prowadzonych w innych ośrodkach naukowych, dotyczyły one smarów plastycznych z domieszką mikrocząstek heksagonalnego azotku boru. Rezultaty takich badań były zazwyczaj pozytywne. W wyniku zastosowania smarów plastycznych zawierających heksagonalny azotek boru uzyskiwano redukcję oporów tarcia i zmniejszenie zużycia elementów ciernych, co oceniano najczęściej w odniesieniu do smaru bazowego. W ostatnich latach, w związku z dynamicznym rozwojem nanotechnologii, zwrócono szczególną uwagę na nanocząstki heksagonalnego azotku boru. Wyniki rozpoczętych w tym obszarze badań okazały się obiecujące, stanowiąc jednocześnie istotny argument za podjęciem prac nad tym zagadnieniem.

Niniejsza dysertacja ma na celu ocenę wpływu nanocząstek i mikrocząstek heksagonalnego azotku boru na właściwości tribologiczne smarów plastycznych. Zaplanowane do realizacji w jej ramach badania obejmowały obszary, które dotychczas nie zostały wystarczająco rozpoznane. W związku z tym, szczególną uwagę zwrócono na właściwości fizykochemiczne heksagonalnego azotku boru, decydujące o efektywności jego zastosowania. Eksperymentalne badania tribologiczne zrealizowano z wykorzystaniem różnych urządzeń, o odmiennych modelowych węzłach tarcia, pracujących przy zróżnicowanych wymuszeniach. Zastosowano przy tym różne smary plastyczne jako bazowe, a skuteczność smarowania nanocząstkami i mikrocząstkami heksagonalnego azotku boru oceniono w relacji do rodzaju smaru bazowego. Określono także wpływ dodatku na inne właściwości użytkowe smarów plastycznych.

Praca została podzielona na sześć zasadniczych rozdziałów. W pierwszym z nich przeprowadzono analizę stanu wiedzy związanej z tematem rozprawy. Punktem wyjścia do dalszych rozważań była ogólna charakterystyka smarów plastycznych. Następnie opisano ich właściwości tribologiczne oraz inne istotne właściwości użytkowe. Dalszą część tego rozdziału poświęcono heksagonalnemu azotkowi boru, przedstawiając charakterystykę tego smaru stałego oraz analizę literatury dotyczącej właściwości smarów plastycznych z jego dodatkiem. Na zakończenie tej części zaprezentowano wyniki badań wstępnych, zrealizowanych w ramach wcześniejszych prac badawczych. Podsumowanie analizy literatury tematu oraz wnioski programowe zamieszczono w rozdziale drugim. Rozdział trzeci poświęcono koncepcji pracy doktorskiej, określając tezę, cele oraz zakres badań. Opisano w nim również obiekty badań. W rozdziale czwartym przedstawiono metodyki badań własnych, a w kolejnym – wyniki tych badań. W pierwszej kolejności opisano badania dotyczące właściwości fizykochemicznych

heksagonalnego azotku boru oraz badania właściwości reologicznych smarów bazowych. Następnie skupiono się na badaniach właściwości tribologicznych smarów plastycznych. W dalszej części pracy zaprezentowano wyniki dotyczące pozostałych właściwości użytkowych smarów plastycznych. Zwieńczeniem tych części pracy było podsumowanie rezultatów badań. Na podstawie analizy ich wyników sformułowano wnioski końcowe dotyczące wpływu nanocząsteczek i mikrocząsteczek heksagonalnego azotku boru na właściwości smarów plastycznych. Wskazano również główne osiągnięcia pracy oraz określono perspektywy dalszych badań w tym obszarze.

1. Analiza stanu zagadnienia

1.1. Ogólna charakterystyka smarów plastycznych

1.1.1. Definicja i skład smarów plastycznych

Smary plastyczne stanowią jedną z głównych grup środków smarnych stosowanych w układach tribologicznych. Ich wykorzystanie umożliwia rozdzielenie współpracujących powierzchni, co skutkuje zamianą tarcia zewnętrznego ciał stałych na tarcie wewnętrzne w substancji smarującej. Proces ten prowadzi do redukcji oporów tarcia, zmniejszenia zużycia elementów oraz ochrony przed korozją [27, 68, 116, 149].

W literaturze oraz dokumentach normatywnych można spotkać różne określenia smaru plastycznego. Są one spójne pod względem treści, co pozwala przyjąć definicję, zgodnie z którą smary plastyczne to stałe lub półpłynne układy koloidalne, składające się z fazy rozpraszającej (oleju bazowego) oraz fazy rozproszonej (zagęszczacza). Oprócz obu podstawowych faz smary plastyczne zawierają również dodatki uszlachetniające, które poprawiają ich określone właściwości [27, 68, 116, 149].

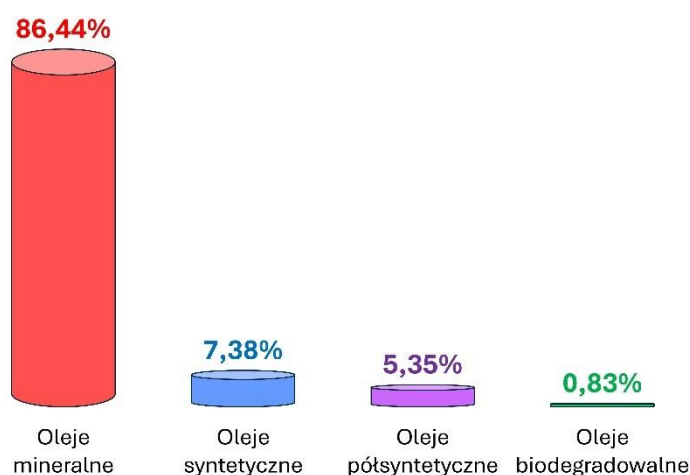
Głównym składnikiem smaru plastycznego jest olej, którego udział wynosi od 80% do 90%. Zagęszczacz występuje w ilości od 5% do 20%, natomiast dodatki uszlachetniające stanowią nie więcej niż 5% [116]. W literaturze dostępne są także inne dane dotyczące proporcji składników smarów plastycznych, jednak nie odbiegają znacząco od podanych wartości. Ustalenie składu smaru plastycznego jest decyzją jego wytwórcy, uwarunkowaną wymaganymi właściwościami eksploatacyjnymi.

Oleje bazowe

Olej bazowy utrzymywany jest w przestrzennej strukturze smaru plastycznego dzięki przyciąganiu międzycząsteczkowemu między jego polarnymi składnikami a zagęszczaczem. Do jego umiejscowienia w strukturze smaru przyczyniają się również zjawiska kapilarne oraz uwięzienie mechaniczne w przestrzeniach między włóknami zagęszczacza. Oddziaływania między cząsteczkami zagęszczacza obejmują wiązania dipol–dipol, w tym wiązania wodorowe oraz siły jonowe i van der Waalsa [28, 78]. Zadaniem oleju bazowego jest zapewnienie smarowi plastycznemu odpowiedniej stabilności termicznej i oksydacyjnej, a także dobrych właściwości reologicznych i tribologicznych. Powinien on charakteryzować się niewielką reaktywnością chemiczną względem pozostałych składników smaru plastycznego oraz smarowanych elementów

układu ciernego [27]. W zależności od wymagań eksploatacyjnych stosuje się różne rodzaje olejów bazowych, które cechują się odmienną budową chemiczną oraz właściwościami.

Według najnowszych danych zamieszczonych w raporcie [115] przygotowanym przez NLGI (National Lubricating Grease Institute) i odnoszącym się do 2023 roku, około 86% globalnej produkcji smarów plastycznych bazowało na olejach mineralnych. Oleje syntetyczne stanowiły ponad 7%, a oleje będące mieszaniną olejów mineralnych i syntetycznych, ponad 5% asortymentu. Smarów na bazie olejów roślinnych było mniej niż 1%, jednak ich udział systematycznie wzrasta z powodu regulacji środowiskowych oraz świadomości ekologicznej w przemyśle. Dane dotyczące wykorzystania olejów bazowych do produkcji smarów plastycznych przedstawiono na rysunku 1.1.



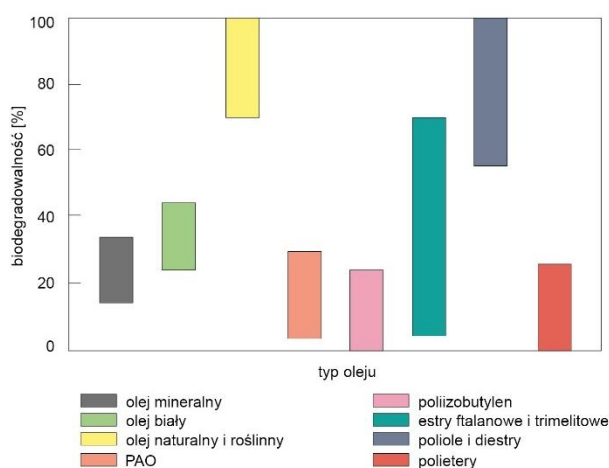
Rys. 1.1. Udział poszczególnych olejów bazowych w produkcji smarów plastycznych.

Opracowanie własne na podstawie [115]

Oleje mineralne, pochodne ropy naftowej, są złożone z węglowodorów parafinowych, naftenowych, aromatycznych lub ich mieszanin. Poza tym mogą zawierać związki heterocykliczne, w których, obok atomów węgla, w układach cyklicznych występują atomy innych pierwiastków, takich jak siarka, tlen czy azot [27]. Nowoczesne oleje bazowe stosowane w smarach plastycznych stanowią często kompozycję silnie rafinowanych olejów parafinowych i naftenowych, zapewniających dużą stabilność mechaniczną, dobre właściwości smarnościowe oraz właściwą temperaturę kroplenia smaru plastycznego [86].

Gdy oleje mineralne nie są w stanie spełnić wymagań eksploatacyjnych, stosuje się oleje syntetyczne, którą są otrzymywane w procesach polimeryzacji, polikondensacji i syntezy chemicznej olejów węglowodorowych (polialfaolefiny, poliizobutyleny oraz

alkiloaromaty) lub innych (estry proste i kompleksowe kwasu fosforowego, oleje silikonowe, poliglikolowe oraz fluorosilikonowe) [27, 68, 86, 116, 149]. W porównaniu do olejów mineralnych dają one możliwość pracy w szerszym zakresie temperatur. Smary plastyczne na bazie olejów syntetycznych wykorzystywane są w technice lotniczej w temperaturach sięgających -60°C oraz w technice kosmicznej przy temperaturach wynoszących nawet 330°C , a także w warunkach dużego promieniowania np. w technice jądrowej [149]. Oleje syntetyczne charakteryzują się na ogół wyższymi wartościami wskaźnika lepkości oraz lepszą biodegradowalnością (rys. 1.2) w porównaniu do olejów będących pochodną ropy naftowej [27, 68, 86, 116, 149]. W raporcie [115] wskazano, że istotnym udziałem smarów na bazie olejów syntetycznych (około 13%) oraz półsyntetycznych (około 9%) wyróżnia się region Ameryki Północnej. Wynika to prawdopodobnie z większego zapotrzebowania na smary stosowane w nowoczesnych technologiach przemysłowych.



Rys. 1.2. Biodegradowalność różnych olejów bazowych stosowanych w smarach plastycznych wyznaczona na podstawie testu CEC-L-33-T-82 [95]

Oleje biodegradowalne są najczęściej estrami kwasów tłuszczowych i gliceryny. W produkcji smarów plastycznych używane są między innymi olej słonecznikowy, arachidowy, sojowy, kokosowy, palmowy, bawełniany, sezamowy oraz lniany. Efektywność zastosowania oleju roślinnego zależy od stopnia nasycenia kwasów tłuszczowych, który z kolei uzależniony jest od pochodzenia i warunków uprawy danej rośliny. Najważniejszą zaletą olejów roślinnych jest ich zdolność do biodegradacji, która jest większa w stosunku do olejów mineralnych oraz syntetycznych (rys. 1.2) [27, 68, 86, 116, 149]. W ostatnich latach wzrosło zainteresowanie smarami produkowanymi na bazie olejów roślinnych. W produkcji smarów biodegradowalnych przoduje Europa, w której

udział takich kompozycji wynosi około 5% [115]. Jest to bez wątpienia związane z bardziej restrykcyjnymi regulacjami ekologicznymi obowiązującymi w tym regionie.

Zagęszczacze

Obok oleju bazowego, drugim istotnym składnikiem smaru plastycznego jest zagęszczacz. Jego zadaniem jest nadanie smarowi plastycznemu odpowiedniej struktury przestrzennej. Rodzaj środka zagęszczającego determinuje szereg właściwości smaru plastycznego związanych z jego parametrami reologicznymi, tribologicznymi, teksturą, odpornością na działanie wody i kwasów oraz stabilnością termiczną i mechaniczną [27]. Rozwój technologii zagęszczania smarów plastycznych miał fundamentalne znaczenie dla tej grupy środków smarnych, o czym świadczy fakt, że często smary nazywa się lub klasyfikuje według typu zastosowanego zagęszczacza [86]. Środkami zagęszczającymi w smarach plastycznych mogą być [27, 68, 86, 116, 149]:

- sole pochodzenia metalicznego (mydła metaliczne), powstające w wyniku reakcji tłuszczów lub kwasów tłuszczowych z wodorotlenkami metali,
- związki organiczne np. pochodne mocznika, polietylen, politetrafluoroetylen, poliamid,
- związki nieorganiczne np. modyfikowane bentonity, krzemionka koloidalna,
- inne związki np. woski naftowe.

Wśród soli pochodzenia metalicznego zagęszczaczami smarów plastycznych są na ogół mydła litowe, wapniowe, sodowe oraz glinowe. Mogą one występować w postaci mydeł prostych, uzyskanych w oparciu o jeden kwas tłuszczowy lub mydeł kompleksowych, będących kompozycją kwasu tłuszczowego i innego rodzaju kwasu [27, 68, 86, 116, 149]. Możliwe jest także wytworzenie smaru z mieszanin różnych typów mydeł. Takie rozwiązania nie przyniosły jednak istotnych korzyści. Większy postęp osiągnięto dzięki zastosowaniu mydeł kompleksowych, które zapewniają smarom większą odporność na wysokie temperatury niż mydła proste [86].

Najpowszechniej stosowane są obecnie smary litowe, których łączny udział w produkcji za rok 2023 wynosił około 57% (rys. 1.3). Takie kompozycje wykazują szeroki zakres temperatury pracy (od -30°C do 150°C) bardzo dobrą stabilność mechaniczną, trwałość strukturalną oraz odporność na działanie wody i procesy starzeniowe. Charakteryzują się także dobrymi właściwościami przeciwzużyciowymi [27, 68, 149]. Za wadę smarów litowych uznaje się ich słabą pompowalność w niskich temperaturach, co może stanowić problem w centralnych układach smarowania,

w temperaturach poniżej -10°C . Kompleksowe smary litowe traktowane są jako uniwersalne i mogą pracować w szerokim zakresie temperatur, zastępując smary litowe opracowane na bazie mydeł prostych [86].



Rys. 1.3. Udział poszczególnych typów zagęszczaczy w produkcji smarów plastycznych.

Opracowanie własne na podstawie [115]

Smary wapniowe stanowią około 24% globalnego asortymentu (rys. 1.3). Są bardzo odporne na działanie wody, stabilne mechanicznie oraz odporne na starzenie. Kompleksowe smary wapniowe, stosowane w temperaturach do $130\text{--}150^{\circ}\text{C}$, cechują się lepszymi właściwościami przeciwzatarciowymi dzięki zastosowaniu jako zagęszczacza stearynianu-octanu wapnia [27, 68, 86, 149].

W dalszej kolejności wśród kompozycji zagęszczanych solami pochodzenia metalicznego znajdują się smary sodowe i glinowe, jednak ich udział w rynku jest marginalny (rys. 1.3). Smary sodowe stosowane są do pracy w temperaturach do $90\text{--}110^{\circ}\text{C}$, dobrze chronią przed korozją, lecz są nietrwałe w kontakcie z wodą i twardnieją podczas przechowywania, przez co rzadko używa się ich w zamkniętych mechanizmach [27, 68, 86, 149]. Smary glinowe cechują się dużą odpornością na działanie wody i wysokiej temperatury, ale są wrażliwe na ścinanie, co ogranicza ich zastosowanie do smarowania prostych łożysk i podwozi [86].

Wśród smarów produkowanych na bazie związków organicznych znaczący udział (9,46%) wykazują mydła polimocznikowe a wśród nieorganicznych dominują smary zagęszczane glinką bentonitową z udziałem na poziomie 2,49% (rys. 1.3). Smary polimocznikowe stosowane są w wyższych temperaturach niż wcześniej opisywane rodzaje smarów, nawet do 170°C . Są także w bardzo dużym stopniu odporne na działanie wody i na starzenie [27, 149]. Smary bentonitowe są stosowane do smarowania węzłów tarcia pracujących w temperaturach do 200°C . W związku z tym stanowią specjalną grupę

smarów, wytwarzanych na potrzeby wykorzystania w łożyskach tocznych pieców lakierniczych i suszarniach przemysłu tekstylnego [27, 68, 149].

Dodatki uszlachetniające

Oprócz oleju bazowego i zagęszczacza, składnikami smarów plastycznych są także dodatki uszlachetniające. Choć ich udział w kompozycji smaru jest niewielki, odgrywają one istotną rolę w kształtowaniu jego właściwości użytkowych. W tym celu stosowane są inhibitory utleniania, deaktywatory metali, inhibitory korozji, związki o działaniu adhezyjnym oraz substancje modyfikujące strukturę smaru plastycznego. Bardzo istotne są również dodatki związane z właściwościami tribologicznymi smaru plastycznego, wśród których wyróżnia się dodatki o działaniu przeciwdrożdżycowym (AW, anti-wear), przeciwtarciowym (AS, anti-seizure), działające w warunkach wysokich nacisków (EP, extreme pressure) oraz modyfikatory tarcia (FM, friction modifiers) [27, 68, 95, 116, 149].

Dodatki wprowadzane są również bezpośrednio do olejów bazowych stosowanych do komponowania smarów plastycznych, co także przekłada się na poprawę właściwości produktu. Zwykle są to dodatki kształtujące właściwości reologiczne i tribologiczne oleju, a także związki odpowiedzialne za utrzymywanie właściwości oleju w cyklu eksploatacji (inhibitory korozji i utleniania oraz dodatki przeciwpienne) oraz nadające mu nowych cech (detergenty i dyspergatory) [27, 86, 95].

Oddzielną kategorię dodatków stosowanych w smarach plastycznych stanowią smary stałe, do których zalicza się heksagonalny azotek boru, będący przedmiotem niniejszej rozprawy doktorskiej. Z tego względu szczegółowy opis smarów stałych, w tym h-BN, przedstawiono w odrębnym podrozdziale (1.3).

Biorąc pod uwagę kierunki rozwoju smarów plastycznych, kluczowe znaczenie ma dalsze doskonalenie ich składu, obejmujące dobór olejów bazowych i zagęszczaczy, oraz zastosowanie nowoczesnych dodatków uszlachetniających. Lugt [78] wskazał na główne wyzwania w tym obszarze, do których zaliczył m.in. opracowanie smarów o wydłużonej trwałości eksploatacyjnej, zdolnych do pracy w warunkach ekstremalnych obciążeń, wysokich temperatur i prędkości, a także optymalizację ich przepływu w węzłach tarcia. W związku z tym niezbędne są dalsze badania nad modyfikacją składu smarów w celu poprawy ich właściwości użytkowych. W tym kontekście, heksagonalny azotek boru jako dodatek, którego działanie jest ukierunkowane na aspekty tribologiczne, stanowi interesujące rozwiązanie.

1.1.2. Technologia wytwarzania i zastosowanie smarów plastycznych

Smary plastyczne wytwarzane są z trzech podstawowych składników, czyli oleju bazowego, zagęszczacza oraz dodatków uszlachetniających. Ich odpowiedni dobór umożliwia opracowanie kompozycji o pożądanych właściwościach. Jednak ostateczne cechy użytkowe smaru nie wynikają tylko z rodzaju składników, ponieważ równie istotne znaczenie ma proces jego wytwarzania.

Produkcja smarów plastycznych rozpoczyna się od fazy zmydlania, czyli zagęszczania oleju bazowego, zwykle w obecności wody i w kontrolowanej temperaturze. Reakcja ta może przebiegać w kotłach otwartych, ciśnieniowych lub w urządzeniu typu Contactor. Po zakończeniu zmydlania mieszaninę podgrzewa się w celu odparowania wody i stopienia mydła, a następnie schładza, co pozwala na uformowanie wewnętrznej struktury smaru. Niekiedy chłodzenie wspomagane jest ciągłym mieszaniem. Po odpowiednim schłodzeniu mieszanina poddawana jest ujednolodnieniu, które może być realizowane za pomocą zaworów ciśnieniowych, młynków koloidalnych lub homogenizatorów wysokociśnieniowych [27, 84, 86].

Po uzyskaniu produktu o odpowiedniej strukturze wewnętrznej następuje faza obróbki mechanicznej. Na tym etapie do smaru dozowane są dodatki, w tym smary stałe. W trakcie mieszania mechanicznego kluczowe znaczenie mają parametry mieszadła, takie jak jego prędkość oraz geometria, które wpływają na sposób rozprowadzenia składników w całej objętości smaru [27, 84, 86]. W kontekście smarów stałych, takich jak heksagonalny azotek boru, istotnym aspektem wytwarzania jest zapewnienie równomiernego rozprowadzenia cząstek w przestrzeni smaru.

Na końcowym etapie procesu produkcyjnego smar plastyczny podlega homogenizacji, która może obejmować zmielenie, homogenizację ciśnieniową, walcowanie oraz odpowietrzenie. Gotowy produkt jest również filtrowany w celu usunięcia ewentualnych zanieczyszczeń [27, 84, 86].

W produkcji smarów plastycznych kotły otwarte często używane są do realizacji wszystkich etapów – od zmydlania, przez odwadnianie, aż po wykańczanie – w jednym urządzeniu. Charakteryzują się one płaskimi, nieuszczelnionymi pokrywami i pracą pod ciśnieniem atmosferycznym. Wyposażone są w mieszadła z łopatkami rozmieszczonymi na całej długości kotła, co zapewnia równomierne mieszanie składników. Dodatkowo posiadają skrobaki, które zbierają smar ze ścianek naczynia reakcyjnego, poprawiając jego jednorodność (rys. 1.4). W celu przyspieszenia procesu zmydlania, w wielu

zakładach stosuje się kotły ciśnieniowe z uszczelnionymi kopułami, używane głównie do reakcji zagęszczania, po której produkt trafia do kotła otwartego. Alternatywnie, wykorzystuje się urządzenia typu Contactor, które umożliwiają prowadzenie procesu w warunkach zwiększonego ciśnienia, co poprawia wydajność i skraca czas reakcji [84].

Technologia produkcji ma bezpośrednie przełożenie na właściwości użytkowe smaru plastycznego i determinuje tym samym jego potencjalne zastosowania.



Rys. 1.4. Mieszadło stosowane w procesie wytwarzania smarów plastycznych [84]

Smary plastyczne stosuje się tam, gdzie niemożliwe jest ciągle dostarczanie substancji smarującej lub gdzie olej smarny nie utrzymuje się w wymaganej ilości. Znajdują zastosowanie w układach wymagających skutecznego uszczelnienia węzła tarcia przed dostępem wody i zanieczyszczeń, a także w sytuacjach, gdzie kluczowe jest zapobieganie wyciekom. Smary plastyczne są używane w węzłach tarcia działających w wysokich temperaturach, przy dużych naciskach oraz zmiennych obciążeniach [27, 68, 116, 149].

Do głównych obszarów zastosowań smarów plastycznych należą łożyska toczne i ślizgowe. Smary stosowane w łożyskach stanowią około 65% całkowitego asortymentu tych środków smarnych [149]. Używane są również do smarowania lin, przewodnic, przegubów oraz przekładni otwartych [26, 68, 95, 116, 149].

Według raportu organizacji Mordor Intelligence [114] największym odbiorcą smarów plastycznych jest przemysł ciężki. W górnictwie, budownictwie i produkcji maszyn wykorzystuje się obecnie łącznie około 51% smarów plastycznych. Jest to związane z warunkami eksploatacji systemów technicznych stosowanych w tym przemyśle, które wymagają środków smarnych o dużej odporności na naciski,

temperatury i zanieczyszczenia. Przemysł motoryzacyjny i transport odpowiadają za około 37% zużycia smarów plastycznych. W tej dziedzinie gospodarki takie środki smarne są stosowane głównie w łożyskach, przegubach, zawieszeniach i przekładniach samochodowych. Energetyka, zwłaszcza sektor turbin wiatrowych i elektrowni, jest najszybciej rozwijającą się gałęzią zastosowań smarów plastycznych, z przewidywanym wzrostem na poziomie około 5% rocznie. Rygorystyczne wymagania dotyczące stabilności termicznej i odporności na utlenianie sprawiają, że w tej branży coraz częściej stosuje się syntetyczne oleje bazowe i zaawansowane dodatki. Przemysł spożywczy, choć stanowi mniej niż 1% rynku, wykazuje rosnące zapotrzebowanie na certyfikowane smary do maszyn przetwórstwa żywności.

1.1.3. Struktura smarów plastycznych

W procesie wytwarzania kształtuje się charakterystyczna struktura smaru plastycznego, która determinuje jego właściwości, także te związane z oddziaływaniem tribologicznym. Strukturę smaru plastycznego można opisać jako przestrzenną sieć losowo zorientowanych włókien mydlanych, której ukształtowanie zależy od rodzaju i proporcji środka zagęszczającego. Dane dotyczące średniego rozmiaru włókien różnych zagęszczaczy przedstawiono w tabeli 1.1.

Tabela 1.1. Typowe rozmiary włókien różnych zagęszczaczy smarów plastycznych [149]

Rodzaj zagęszczacza	Średnia średnica włókien [μm]	Średnia długość włókien [μm]
Sodowy o długich włóknach	1,0	100,0
Sodowy o krótkich włóknach	0,2	2,0
Wapniowy	0,1	1,0
Litowy stearynianowy	0,2	25,0
Litowy 12-hydrosystearynianowy	0,2	2,0
Kompleksowy wapniowy	0,1	1,0
Kompleksowy glinowy	0,1	1,0
Kompleksowy litowy	0,1	1,0

W zależności od rodzaju zagęszczacza, długość i średnica włókien mydlanych mogą się znacznie różnić, co wpływa m.in. na stabilność mechaniczną smaru, jego odporność na ścinanie i zdolność do utrzymywania oleju bazowego w strukturze. Zrozumienie tej mikrostruktury ma kluczowe znaczenie dla oceny właściwości użytkowych smaru, dlatego jej analiza wymaga zastosowania odpowiednich technik obserwacyjnych, takich jak mikroskopia.

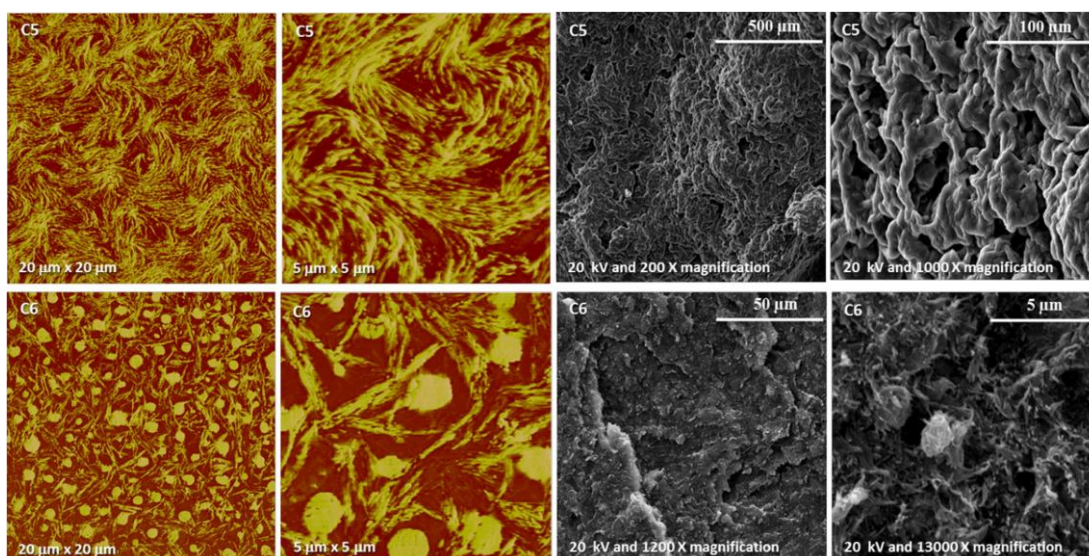
Trudności w zobrazowaniu struktury smarów plastycznych wynikają z ich natury, a dokładniej rzecz ujmując zawartości substancji lotnych. Praktycznie wyklucza to możliwość analizy w warunkach próżniowych, typowych dla skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM, Scanning Electron Microscopy) oraz transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM, Transmission Electron Microscopy). Problem ten można częściowo rozwiązać poprzez ekstrakcję oleju bazowego ze smaru przy użyciu niepolarnych rozpuszczalników lub przez zamrożenie próbki. W obu przypadkach dochodzi jednak do zaburzenia koloidalnej struktury smaru plastycznego, więc obraz uzyskany za pomocą mikroskopu nie jest jej w pełni realistycznym odwzorowaniem. Mimo to, takie zabiegi pozwalają uzyskać obrazy o wysokiej rozdzielczości, w związku z czym są powszechnie stosowane w badaniach naukowych [26, 29, 74, 78, 87, 119, 147, 152].

Innym rozwiązaniem rzeczonego problemu może być zastosowanie trybu środowiskowego mikroskopu elektronowego (ESEM, Environmental Scanning Electron Microscopy). W tym przypadku mogą wystąpić jednak trudności związane z uzyskaniem odpowiedniego kontrastu między składnikami smarów [78]. Podobna bariera może wystąpić również w mikroskopii świetlnej, która co prawda nie wymaga warunków próżniowych, ale jej ograniczeniem jest mniejsze powiększenie w porównaniu do SEM, co znacząco ogranicza możliwość obserwacji szczegółów struktury smarów.

Obrazowanie struktury smarów plastycznych można przeprowadzić również z użyciem mikroskopii sił atomowych (AFM, Atomic Force Microscopy). Jej istotną zaletą jest możliwość pracy w warunkach ciśnienia atmosferycznego. Niemniej jednak, współpraca końcówki sondy skanującej z próbką może być zaburzona przez geometrię tej końcówki oraz konsystencję smaru. Aby uzyskać odpowiednio gładkie warstwy smaru, stosuje się w tym przypadku operacje podgrzewania i schładzania smaru. Takie czynności mogą jednak zaburzać oryginalną strukturę smaru plastycznego, prowadząc do agregacji włókien zagęszczacza [119].

Porównanie efektów obrazowania struktury smarów plastycznych za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego i mikroskopu sił atomowych było przedmiotem artykułu [119]. Mikrostrukturę kilku z analizowanych w nim kompozycji przedstawiono na rysunku 1.5. Zastosowanie mikroskopu sił atomowych ujawniło układ włókien zagęszczacza w matrycy olejowej smaru, który został wcześniej poddany operacjom termicznym. Włókna środka zagęszczającego nie były jednak tak wyraźnie odwzorowane jak w przypadku obrazów uzyskanych za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego, po ekstrakcji oleju bazowego. Na podstawie obrazów

uzyskanych za pomocą SEM możliwe było szacunkowe określenie rozmiarów włókien smaru litowego i litowo-wapniowego oraz wskazanie różnic w ich morfologii.



Rys. 1.5. Obrazy struktury smarów plastycznych zagęszczanych mydłem kompleksowym litowym (C5) i kompleksowym litowo-wapniowym (C6) [119]

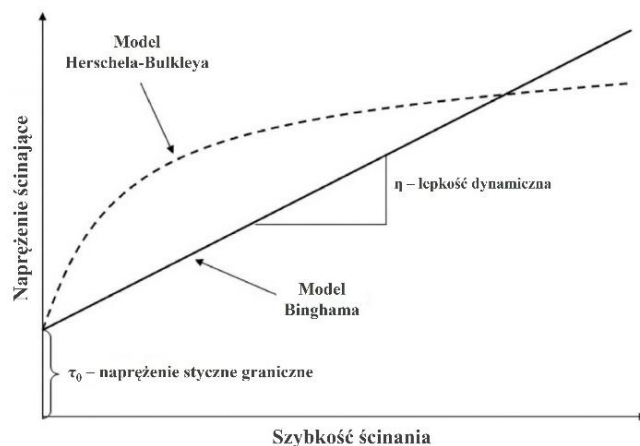
W związku z powyższym, należy stwierdzić, że kompleksowa charakterystyka mikrostruktury smarów plastycznych wymaga zastosowania uzupełniających się technik mikroskopowych. Podejście to nabiera szczególnego znaczenia w kontekście smarów zawierających dodatki w postaci stałej, takie jak heksagonalny azotek boru. W ich przypadku kluczowe jest zrozumienie sposobu rozmieszczenia cząstek stałych w sieci włókien zagęszczacza i w matrycy olejowej oraz określenie ich wpływu na integralność struktury przestrzennej smaru.

1.1.4. Podstawy reologii smarów plastycznych

Ze względu na specyficzną strukturę smarów plastycznych ich zachowanie w warunkach eksploatacyjnych znacząco odbiega od klasycznych cieczy smarnych. Zdolność smarów plastycznych do przepływu, ich stabilność strukturalną oraz sposób, w jaki reagują na oddziaływania mechaniczne w węzłach tarcia określają ich właściwości reologiczne.

Smary plastyczne, w przeciwieństwie do olejów smarnych, nie są cieczami newtonowskimi. Oznacza to, że ich lepkość zależy nie tylko od temperatury i ciśnienia, ale także od gradientu szybkości ścinania oraz czasu tego ścinania [27]. W celu opisu przepływu smarów plastycznych stosuje się różne modele reologiczne. Podstawowe

konceptje obejmują model Binghama oraz jego rozszerzoną wersję, czyli model Herschela–Bulkleya, które zilustrowano na rysunku 1.6.



Rys. 1.6. Ilustracja modeli reologicznych Binghama i Herschela–Bulkleya [90]

Model Binghama zakłada, że smar plastyczny zachowuje się jak ciało stałe do momentu osiągnięcia naprężenia stycznego granicznego τ_0 . Dopiero po jego przekroczeniu zaczyna on płynąć, przy czym jego lepkość pozostaje stała, podobnie jak w przypadku cieczy newtonowskich. Model Herschela–Bulkleya rozszerza to podejście, uwzględniając potęgową zależność lepkości smaru od szybkości ścinania [27, 90].

W literaturze wyróżniane są także inne modele reologiczne właściwe dla opisu smarów plastycznych. Schemat opisujący przepływ smaru plastycznego jako kombinację przepływu newtonowskiego i nienewtonowskiego zaproponował Sisko [131]. Wykazał, że całkowite naprężenie styczne wymagane do uzyskania tej samej szybkości ścinania jest sumą naprężeń obu reżimów przepływu. Podobne podejście zastosowali Ree i Eyring [117], uwzględniając wpływ obciążenia zewnętrznego na proporcje pomiędzy obiema składowymi przepływu.

Lugt [78] słusznie stwierdził, że wymienione modele zakładają zachowanie stałej lub bardzo dużej lepkości przy małych szybkościach ścinania i płynność smaru plastycznego (z możliwym rozrzedzeniem pod wpływem ścinania) przy wyższych szybkościach ścinania. Reakcja reologiczna smaru plastycznego przy dużych szybkościach ścinania może być zatem zbliżona do reakcji oleju bazowego.

Obok klasycznych modeli opisujących przepływanie smarów plastycznych, niekiedy wspomina się także o modelach czasowych, takich jak model Maxwella, który zastosowano w pracy [25]. Jednakże zastosowanie takich koncepcji w kontekście smarów plastycznych nie jest szeroko udokumentowane w literaturze, dlatego należy traktować je jedynie jako uzupełnienie podstawowych modeli.

W związku z powyższym powszechne jest przekonanie, że smary plastyczne charakteryzują się właściwościami tiksotropowymi, co oznacza, że ich lepkość strukturalna izotermicznie maleje podczas ścinania, zarówno przy stałej, jak i zmiennej szybkości tego ścinania. Po ustaniu działania sił ścinających lepkość smaru ponownie wzrasta. Odwracalność tego zjawiska zależy od stopnia deformacji struktur zagęszczacza pod wpływem sił zewnętrznych [91].

Różnice między przytoczonymi modelami sygnalizują, że właściwości reologiczne smarów plastycznych są trudne do jednoznacznego opisu. Dopasowanie odpowiedniego modelu do konkretnego smaru plastycznego powinno uwzględniać specyfikację i warunki pracy układu tribologicznego, w którym smar będzie stosowany, a także właściwości samego smaru związane ze strukturą ukształtowaną podczas jego wytwarzania. Takie działanie wymaga wykonania pomiarów z użyciem reometrów, których istotę opisano w punkcie 1.2.3.

Właściwości reologiczne smarów plastycznych wpływają między innymi na sposób ich przepływu w układach smarowania, zdolność do rozprowadzania smaru na powierzchniach współpracujących oraz odporność na degradację mechaniczną. Tym samym zrozumienie właściwości reologicznych smarów plastycznych jest istotne z punktu widzenia ich skuteczności tribologicznej.

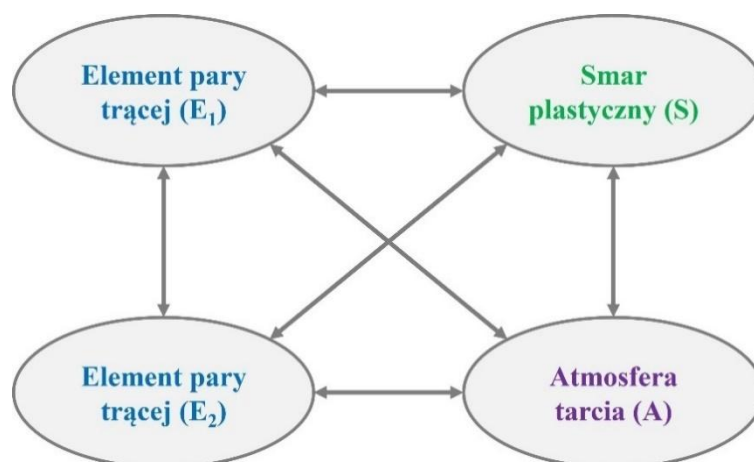
1.2. Właściwości smarów plastycznych i metody ich badania

1.2.1. Smar plastyczny jako element systemu tribologicznego

Właściwości tribologiczne smarów plastycznych są w opinii Czarnego [27] jednymi z podstawowych kryteriów branych pod uwagę w procesie doboru smarów plastycznych. W poprzednim podrozdziale przedstawiono tło do ich analizy, omawiając skład i strukturę smarów plastycznych oraz ich cechy reologiczne. Oddziaływanie smaru plastycznego zależy jednak nie tylko od jego właściwości, lecz także od warunków pracy układu cierne. Dlatego za punkt wyjścia do dalszych rozważań przyjęto przedstawienie smaru plastycznego w kontekście systemu tribologicznego.

Przyjęty powszechnie model takiego systemu (rys. 1.7) poza elementami pary ciernej (element E_1 i E_2) oraz atmosferą tarcia (A) obejmuje także substancję smarującą (S). Każdy z elementów systemu tribologicznego charakteryzuje się określonymi właściwościami – mogą być one niezależne (właściwości indywidualne) lub wynikać z interakcji co najmniej dwóch elementów (właściwości zespołowe) [61]. Patrząc przez

ten pryzmat na smar plastyczny należy stwierdzić, że istotne są zarówno jego naturalne właściwości fizykochemiczne oraz właściwości ujawniające się podczas współpracy z innymi elementami w układzie ciernym.



Rys. 1.7. Smar plastyczny jako element systemu tribologicznego

Skuteczność tribologiczna smarów plastycznych jest ściśle związana z ich innymi właściwościami użytkowymi, dlatego obecny punkt pracy podzielono na dwie części. W pierwszej z nich skupiono się na właściwościach tribologicznych smarów plastycznych, a w drugiej na ich pozostałych właściwościach użytkowych.

1.2.2. Właściwości tribologiczne smarów plastycznych

Właściwości tribologiczne smarów plastycznych są ściśle związane z procesem smarowania w układzie ciernym, gdzie zamiast tarcia zewnętrznego między ciałami stałymi zachodzi tarcie wewnętrzne w obrębie substancji smarującej. Jednym z kluczowych aspektów tego procesu jest smarność. Termin ten oznacza „*zespół cech określających właściwości przeciwzużyciowe, przeciwzatarciowe i przeciwtarciowe cieczy smarującej, objawiające się szczególnie w warunkach tarcia granicznego, w określonym węźle tribologicznym*” [58, 62]. Smarność jest rozumiana jako właściwość zespołowa systemu tribologicznego, bowiem oprócz cech substancji smarującej, ma na nią wpływ również stan smarowanego podłoża [61].

W badaniach tribologicznych mających na celu określenie smarności stosuje się zwykle kryteria ilościowe, takie jak zużycie elementów tworzących węzeł tarcia, ich zacieranie oraz opory tarcia. Wiele norm przedmiotowych skupia się właśnie na tych parametrach, co podkreśla ich kluczowe znaczenie w ocenie efektywności smarowania. Normy dotyczące oceny właściwości tribologicznych środków smarnych, w tym smarów plastycznych, odnoszą się zwykle do konkretnych urządzeń lub skojarzeń trących.

Najczęściej wykorzystywany do badania oraz oceny właściwości tribologicznych środków smarnych jest aparat czterokulowy. Potwierdzenie tej tezy uzyskano w toku przeglądu publikacji dotyczących smarów plastycznych z dodatkiem heksagonalnego azotku boru. W większości z nich [14, 37, 63–65, 67, 69, 71, 143, 145–147] badania wykonano właśnie przy użyciu aparatu czterokulowego, stosując różne parametry określające smarność. Szeroki zakres tych parametrów wynikał z istnienia wielu dokumentów normatywnych, odnoszących się do aparatu czterokulowego.

W Polsce badania na tym urządzeniu wykonywano na ogół zgodnie z normą PN/C-04147 [97], wprowadzoną w 1976 roku i wycofaną dopiero w 2012 roku. Z racji fakultatywności w zakresie stosowania norm, jej stosowanie nie zostało całkowicie porzucone, tym bardziej, że nie brakuje opinii [23], w myśl których nie wymagała ona wycofania, a jedynie ulepszenia. Według standardu [97] określano parametry smarnościowe odnoszące się m.in. do smarów plastycznych, wśród których występowały: największe obciążenie niezacierające P_n , obciążenie zespawania P_z , obciążenie zacierające P_t , wskaźnik zużycia pod obciążeniem I_h oraz graniczne obciążenie zużycia G_{oz} .

Obecnie w Polsce obowiązują dwa dokumenty dotyczące badania właściwości smarnościowych smarów plastycznych na aparacie czterokulowym. Pierwszym z nich jest norma PN-C-04362 [98], którą wprowadzono w 2017 roku. Według jej zapisów wyznaczane są następujące parametry: obciążenie zespawania P_z , graniczne obciążenie zużycia G_{oz} , wskaźnik zużycia pod obciążeniem I_h oraz największe obciążenie niezacierające P_n . W porównaniu do [97] zrezygnowano z obciążenia zacierającego P_t , a dodano średnicę skaz w próbie zużycia D_z . Dokument [98] nie określa, jakie obciążenie i jaki czas testu należy zastosować przy oznaczaniu parametru D_z dla smarów plastycznych. Istotną różnicą między normami [97] i [98] jest prędkość obrotowa stosowana podczas oznaczania granicznego obciążenia zużycia. Warunki badania największego obciążenia niezacierającego, obciążenia zespawania i wskaźnika zużycia pod obciążeniem są zbieżne. Szczegółowe porównanie parametrów określających smarność według treści przytoczonych dotychczas norm przedstawiono w tabeli 1.2.

Innym aktualnym dokumentem obecnym w polskim systemie normalizacyjnym i opisującym badania na aparacie czterokulowym jest PN-EN ISO 20623 [100]. Właściwości tribologiczne środków smarnych, w tym smarów plastycznych, są w tym przypadku charakteryzowane za pomocą najmniejszego obciążenia zacierającego (ISL, initial seizure load), obciążenia zespawania (WL, weld load), krzywej określającej

zużycie w funkcji obciążenia, wskaźnika zużycia pod obciążeniem (LWI, Load-Wear Index) oraz charakterystyki przeciwzużyciowej (MWSD, mean wear scar diameter), która może być wyznaczana przy różnym czasie trwania testu (10 s, 60 s lub 60 min). Wszystkie te parametry powinny być określone przy stałej prędkości obrotowej kuli górnej, mieszczącej się w zakresie od 1450 do 1500 obr·min⁻¹. Obciążenia zadawane są z kolei zgodnie z szeregiem określonym w normie. Dla testów zaliczonych do grupy A (LWI) oraz grupy B (ISL, WL, krzywa zużycie–obciążenie) czas biegu testowego powinien wynosić 10 ± 0,2 s lub 60 ± 0,5 s. Wybór czasu trwania oznaczenia jest zależny od rodzaju substancji smarującej oraz wymagań specyfikacji. Należy jednak podkreślić, że norma [100] nie przedstawia dokładnych wytycznych dotyczących wyboru czasu testu dla smarów plastycznych. Charakterystyka przeciwzużyciowa (test C) określana jest przy stałym obciążeniu zadanym. W normie zawarto obciążenia rekomendowane, ale jedynie dla testów trwających jedną godzinę, które wynoszą 150 lub 300 N dla cieczy oraz 150, 300 lub 1000 N dla dyspersji stałych do półstałych (smary plastyczne).

Tabela 1.2. Porównanie parametrów określających smarność według norm [97, 98]

Parametr	Norma PN/C-0147	Norma PN/C-04362
P _n	Prędkość obrotowa: 1450 ± 50 obr·min ⁻¹ Obciążenie: zgodnie z szeregiem Czas: 10 ± 0,2 s	Prędkość obrotowa: 1450–1500 obr·min ⁻¹ Obciążenie: zgodnie z szeregiem Czas: 10 ± 0,2 s
P _z	Prędkość obrotowa: 1450 ± 50 obr·min ⁻¹ Obciążenie: zgodnie z szeregiem Czas: 10 ± 0,2 s	Prędkość obrotowa: 1450–1500 obr·min ⁻¹ Obciążenie: zgodnie z szeregiem Czas: 10 ± 0,2 s
P _t	Prędkość obrotowa: 500 obr·min ⁻¹ Obciążenie: ciągle, wzrastające Czas: –	-
I _h	Prędkość obrotowa: 1450 ± 50 obr·min ⁻¹ Obciążenie: zgodnie z szeregiem Czas: 10 ± 0,2 s	Prędkość obrotowa: 1450–1500 obr·min ⁻¹ Obciążenie: zgodnie z szeregiem Czas: 10 ± 0,2 s
G _{oz}	Prędkość obrotowa: 500 obr·min ⁻¹ Obciążenie: 1471,5 N (lub wielokrotności 490,5 N) Czas: 60 ± 1 s	Prędkość obrotowa: 1450–1500 obr·min ⁻¹ Obciążenie: 1471,5 N (lub wielokrotności 490,5 N) Czas: 60 ± 1 s
D _z	-	Prędkość obrotowa: 1450–1500 obr·min ⁻¹ Obciążenie: wybrane Czas: wybrany

Metody badań właściwości smarów plastycznych na aparacie czterokulowym są opisane również w dokumentach opracowanych przez inne jednostki normalizacyjne. Na przykład norma ASTM D2596 [7] opisuje sposób wyznaczania: wskaźnika zużycia pod obciążeniem (LWI, Load-Wear Index), obciążenia zespawania (WP, Weld Point)

oraz największego obciążenia niezacierającego (LNSL, Last Nonseizure Load). Procedurę oceny właściwości przeciwzużyciowych smarów plastycznych przy stałym obciążeniu zadanym zawarto z kolei w często stosowanej normie ASTM D2266 [6]. Warunki takiego badania obejmują: obciążenie 392 ± 2 N, czas testu 60 ± 1 min, prędkość obrotową 1200 ± 60 obr·min⁻¹, temperaturę $75 \pm 2^\circ\text{C}$.

Reasumując, treści przedstawione w przytoczonych dokumentach dotyczących badania właściwości smarnościowych na aparacie czterokulowym nie są ujednolicone. Taka odmienność podkreśla konieczność uważnej interpretacji wyników i wskazuje na ograniczenia związane z porównywaniem badań przeprowadzonych zgodnie z różnymi normami.

Poza aparatem czterokulowym do oceny właściwości tribologicznych smarów plastycznych można wykorzystać także inne urządzenia. W literaturze tematu w tym kontekście wymienia się zwykle tester Timken, SRV oraz Falex [116, 132]. Niemniej jednak, w żadnej z publikacji uwzględnionych w analizie przedstawionej w punkcie 1.4.2, nie zastosowano dokładnie takich urządzeń. Zamiast tego badania realizowano w układzie kula–płaszczyzna pracującym w ruchu posuwisto-zwrotnym [71, 108, 109], oraz kula–tarcza, działającym w ruchu obrotowym [21, 34, 148]. Niezależnie od urządzenia, na którym wykonywano takie badania, ich istota pozostała niezmienna – obejmowała zazwyczaj ocenę zużycia elementów układu ciernego oraz oporów tarcia występujących pomiędzy nimi.

Nowoczesne tribotestery są wielofunkcyjne i umożliwiają wykonywanie badań w różnorodnych skojarzeniach trących, przy zmiennych rodzajach ruchu i szerokim zakresie wymuszeń. Przykładem takiego urządzenia jest zestaw UNMT (Universal Nano & Micro Tester) wyprodukowany przez firmę CETR (Centre for Tribology Research, Campbell, CA, USA). Ten tribotester charakteryzuje się modułową konstrukcją, umożliwiającą prowadzenie badań w różnych konfiguracjach, zależnie od posiadanego wyposażenia, takiego jak napędy, czujniki czy uchwyty. Możliwości UNMT obejmują między innymi [44, 56]:

- testy w ruchu posuwisto-zwrotnym (oscylacyjnym) o amplitudzie 0,1–25 mm i częstotliwości z zakresu 0,1–25 Hz oraz obciążeniu węzła tarcia do 250 N;
- testy w ruchu obrotowym przy prędkości z zakresu od 0,1 do 1000 obr·min⁻¹ oraz obciążeniu do 200 N.

Badania tribologiczne prowadzone w ruchu posuwisto-zwrotnym umożliwiają symulację i odwzorowanie przemieszczeń, jakie występują w licznych węzłach tarcia

smarowanych smarami plastycznymi. Przykładem takich układów są prowadnice ślizgowe, które przemieszczają elementy w określonym kierunku na prostym odcinku. W przekładni mechanizmu kierowniczego pojazdu podobne przemieszczenia podczas skrętu kół kierowanych wykonuje zębata [30]. Ocena właściwości tribologicznych środków smarnych w badaniach realizowanych przy ruchu posuwisto-zwrotnym pozwala uzyskać dodatkowe informacje na temat badanych substancji, w porównaniu do badań realizowanych przy jednokierunkowym ruchu elementów ciernych, występującym chociażby w węźle tarcia aparatu czterokulowego.

Ruch posuwisto-zwrotny może być realizowany w szerokim zakresie względnego przemieszczenia. Przy małej amplitudzie ruchu (od kilkudziesięciu do kilkuset mikrometrów) ujawniają się procesy zużywania frettingowego. Tego rodzaju przemieszczenia mogą występować w stanie nominalnego spoczynku układu tribologicznego. Dodatkowo, zespoły pracujące w ruchu posuwisto-zwrotnym mogą być eksploatowane w warunkach zmiennych obciążeń i zmiennej prędkości względnego przemieszczenia. Wynika to między innymi z konieczności uruchomienia i wyłączania urządzenia lub maszyny, w której je zastosowano [30]. Takie procesy mogą dotyczyć łożysk tocznych, łożysk ślizgowych, prowadnic czy też układów z kołami zębatymi, które często są smarowane smarami plastycznymi.

W związku z powyższym, laboratoryjne badania właściwości tribologicznych smarów plastycznych, stosowanych do smarowania modelowych węzłów tarcia pracujących w warunkach ruchu posuwisto-zwrotnego, powinny być realizowane przy zróżnicowanych wymuszeniach.

Normą, która opisuje badania tribologiczne prowadzone przy wspomnianym rodzaju ruchu jest ASTM G133 [10]. Dotyczą one oceny zużycia elementów układu ciernego kula-płaszczyzna. Warunki badań odnoszących się do środków smarnych przedstawiono w tym dokumencie w procedurze B. Zgodnie z wytycznymi, kula powinna mieć średnicę 9,52 mm, a wymuszenia powinny obejmować: obciążenie 200 N, długość skoku ślizgowego 10 mm, częstotliwość oscylacji 10 Hz, czas testu 2000 s (co odpowiada drodze tarcia 400 m), temperaturę $150 \pm 2^{\circ}\text{C}$ oraz wilgotność w zakresie 40–60%. Sposób pomiaru śladu zużycia na kuli zależy od jego kształtu. W przypadku pomiaru zużycia płaskiej próbki niezbędne jest określenie średniego pola przekroju poprzecznego śladu zużycia, mierzonego w punktach równomiernie rozmieszczonych na jego długości. Następnie objętość zużycia próbki powinna być wyrażona jako iloczyn tego średniego pola i długości skoku ślizgowego.

Krytyczną analizę dotyczącą sposobu pomiaru objętości zużycia próbki po badaniach w ruchu posuwisto-zwrotnym przedstawili autorzy publikacji [11], którzy bazowali na danych z 217 prac opublikowanych w latach 2014–2018 w czasopismach Wear oraz Tribology International. Okazało się, że do oznaczania zużycia próbki jedynie w 3% przypadków użyto sposobów opisanych w ASTM G133 [10] i ASTM D7755 [8]. W 46% prac wykorzystano profilometrię 3D, w 7% metodę grawimetryczną, natomiast w 36% artykułów zastosowano kalkulacje polegające na całkowaniu przekroju profilu zużycia wzdłuż całej ścieżki lub długości skoku (CSIL, cross-section profile integration over the length). W 8% przypadków nie podano informacji o sposobie określenia zużycia, a zużycie kuli oznaczono jedynie w 17% przypadków.

Wyniki analizy [11] wskazują na szeroki zakres metod stosowanych w ocenie zużycia. Kluczowe jest przyjęcie metody, która uwzględni zużycie obu elementów pary ciernej. Tylko takie podejście pozwala uzyskać pełny obraz oddziaływania substancji smarującej, będącej integralnym elementem systemu tribologicznego.

Zarówno w normatywnych badaniach na aparacie czterokulowym [6, 7, 97, 98, 100], jak i w badaniach wykonywanych w ruchu posuwisto-zwrotnym [10], ocenie podlegają głównie właściwości przeciwzużyciowe smaru plastycznego, a rzadziej jego właściwości przeciwtarciowe. Oprócz tych parametrów, w ramach definicji smarności, istotne są również właściwości przeciwtarciowe, które określa się na podstawie wartości współczynnika tarcia. Wiele współczesnych tribotesterów umożliwia pomiar oporów tarcia generowanych w układzie ciernym. Podobnie jak właściwości przeciwzużyciowe i przeciwtarciowe, działanie przeciwcierne smarów plastycznych, związane jest z relacjami zachodzącymi między wszystkimi elementami systemu tribologicznego.

Zależności między współczynnikiem tarcia a warunkami pracy układów tarciovych oraz właściwościami reologicznymi olejów smarnych analizowali Richard Stribeck oraz Mayo Dyer Hersey. Obaj naukowcy sformułowali zależności, które są dziś znane pod ich nazwiskami [61]:

- liczba Stribecka

$$L_{St} = \frac{\eta \cdot n}{p_{sr}}, \quad (1.1)$$

gdzie:

η – lepkość dynamiczna substancji smarującej [Pa·s],

n – prędkość obrotowa względnego przemieszczania się elementów łożyska ślizgowego [s⁻¹],

p_{sr} – nacisk jednostkowy w łożysku [Pa].

- liczba Herseya

$$L_{He} = \frac{\eta \cdot v}{P_y}, \quad (1.2)$$

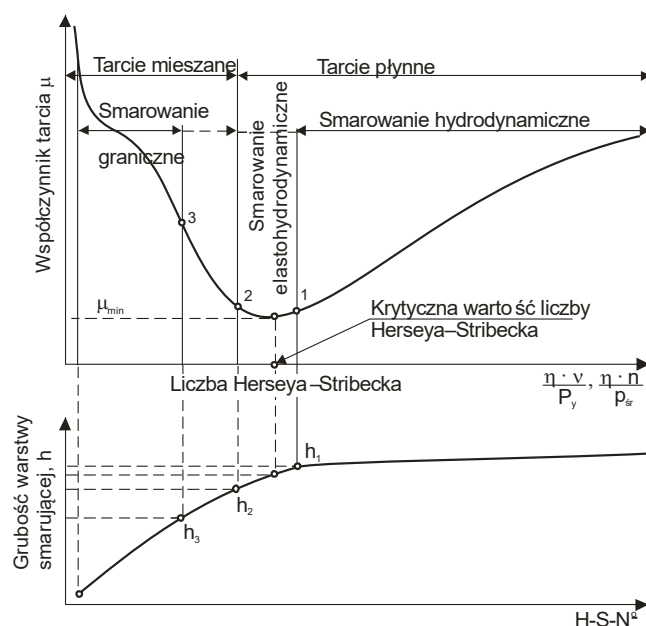
gdzie:

η – lepkość dynamiczna substancji smarującej [Pa·s],

v – prędkość obwodowa [m·s⁻¹],

P_y – obciążenie normalne przypadające na jednostkę długości styku liniowego [N·m⁻¹].

W literaturze przedmiotu parametr uwzględniający lepkość oleju smarnego, obciążenie oraz prędkość ruchu nazywany jest czasem liczbą Herseya–Stribecka. Zatem zależności współczynnika tarcia od wartości tej liczby określane są jako charakterystyki Herseya–Stribecka [61]. Modelowy i uproszczony kształt takiej charakterystyki ukazano na rysunku 1.8. Na jego podstawie można zidentyfikować rodzaje smarowania, które mogą występować w węźle tribologicznym, podczas tarcia ślizgowego.



Rys. 1.8. Modelowy kształt charakterystyki Herseya–Stribecka [61]

Przy najmniejszych wartościach liczby Herseya–Stribecka znajduje się obszar smarowania granicznego, w którym współczynnik tarcia jest relatywnie wysoki. Następnie wraz ze wzrostem wartości liczby Herseya–Stribecka charakterystyka przechodzi do strefy smarowania mieszanego, gdzie współczynnik tarcia maleje w związku z tworzeniem warstwy smarnej o większej grubości. W tym obszarze występują nadal miejscowe kontakty powierzchni ciernych. W kolejnym fragmencie realizowane jest smarowanie elastohydrodynamiczne (EHL, elasto-hydrodynamic lubrication), w którym warstwa oleju smarnego staje się wystarczająco gruba,

aby oddzielić powierzchnie elementów pary ciernej. W tym obszarze współczynnik tarcia osiąga zwykle minimalną wartość. Przy największych wartościach liczby Herseya–Stribecka dominuje smarowanie hydrodynamiczne, w którym współpracujące powierzchnie są całkowicie oddzielone filmem smarnym, lecz współczynnik tarcia ponownie wzrasta. Wraz z przejściem przez kolejne reżimy smarowania zmienia się grubość warstwy smarnej – od bardzo cienkiej w smarowaniu granicznym do warstwy o większej grubości w smarowaniu hydrodynamicznym [61].

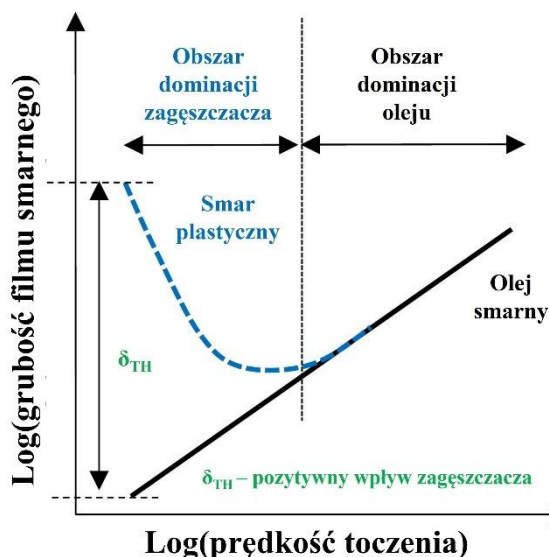
Na tym etapie warto zaznaczyć, że w literaturze tribologicznej częściej spotykane są określenia liczba Stribecka i charakterystyka Stribecka, dlatego w dalszej części pracy zastosowano takie właśnie nazewnictwo.

Dokładne zrozumienie zależności przedstawionych na charakterystyce Stribecka jest trudne, ponieważ oprócz warunków pracy układu tribologicznego i charakterystyki jego elementów trących, wymaga również uwzględnienia właściwości reologicznych środka smarnego. Szczególnie złożone jest to w przypadku smarów plastycznych, których lepkość strukturalna zmienia się w funkcji szybkości ścinania, a więc także w funkcji prędkości, która zawarta jest w formule liczby Stribecka. Dodatkowo, zmiana obciążenia wpływa na oddziaływanie mechaniczne na strukturę smaru, co również powoduje zmianę jego lepkości. Z tego względu charakterystyki Stribecka sporządzone dla smarów plastycznych są trudne do jednoznacznego zinterpretowania i bardzo rzadko przedstawiane w literaturze.

Problemem, który dotyczy smarów plastycznych w kontekście opracowania charakterystyki Stribecka, jest określenie liczby będącej jej podstawą. Klasyczna definicja tej liczby opiera się na założeniu stałej lepkości środka smarnego, co nie znajduje zastosowania w przypadku smarów plastycznych, których lepkość jest z natury wartością zmienną. W celu rozwiązania tej kwestii jako punkt wyjścia do wyznaczenia liczby Stribecka można przyjąć wartość wejściową lepkości strukturalnej, zmierzoną przy bardzo niskiej szybkości ścinania, czyli w warunkach minimalnego oddziaływania na strukturę smaru. Wraz ze wzrostem szybkości ścinania struktura ta ulega jednak przekształceniu, co powoduje spadek lepkości. Dlatego, mimo że wartość wejściowa może być użyteczna do wyznaczenia liczby Stribecka, w interpretacji wyników konieczne wydaje się uwzględnienie zmienności lepkości smaru plastycznego.

Charakterystyki Stribecka sporządzone dla smarów plastycznych mogą różnić się od krzywych typowych dla olejów smarnych, co wynika z różnic w reologii tych środków smarnych. Struktura smaru plastycznego zmienia się w zależności od działającego

na niego naprężenia ścinającego – po przekroczeniu wartości granicznej smar wykazuje reakcję reologiczną zbliżoną do oleju bazowego, z którego został skomponowany. Determinuje to grubość warstwy smarnej, która jak wcześniej wspomniano, zmienia się w zależności od reżimu smarowania. Porównanie krzywych grubości filmu smarnego tworzonego z udziałem oleju smarnego i smaru plastycznego przedstawiono na rysunku 1.9. Grubość filmu smarnego wytwarzanego przez smar plastyczny jest większa niż w przypadku oleju przy małych prędkościach, co przypisuje się działaniu środka zagęszczającego. Przy większych prędkościach grubość warstwy smarującej dla obu substancji jest na ogół zbliżona. Poza środkiem zagęszczającym na grubość filmu smarnego wpływa również lepkość oleju bazowego użytego do produkcji smaru plastycznego [139]. Proces kształtowania filmu smarnego i jego grubość determinuje wartości współczynnika tarcia ujęte na charakterystykach Stribecka.



Rys. 1.9. Krzywe grubości filmu smarnego dla olejów smarnych i smarów plastycznych [139]

Na charakterystykach uzyskiwanych dla olejów smarnych obserwuje się zwykle większe wartości współczynnika tarcia przy małych prędkościach. W miarę wzrostu prędkości wartości te maleją, aż do osiągnięcia minimum przy pewnej prędkości, po przekroczeniu której współczynnik tarcia ponownie wzrasta. Natomiast doniesienia dotyczące kształtu takich charakterystyk dla smarów plastycznych są niejednoznaczne. W niektórych badaniach krzywe różnią się od tych uzyskiwanych dla olejów, podczas gdy w innych są do nich zbliżone [139]. W badaniach autorów pracy [139], dotyczących skojarzenia kula–tarcza pracującego w warunkach tarcia toczno–ślizgowego, smary litowe oraz wapniowe działały głównie w reżimie smarowania EHL. Wartości współczynnika tarcia wzrastały wraz z prędkością lub pozostawały względnie

stałe, a przy dużych prędkościach następował spadek wartości współczynnika tarcia. Z kolei smary polimocznikowe charakteryzowały się typowym kształtem krzywej Stribeck, podobnym do tego, jaki można przypisać olejom smarnym. Naukowcy w związku z tym stwierdzili, że na kształt charakterystyki tarciowej kluczowy wpływ miały rodzaj zagęszczacza oraz klasa NLGI smaru plastycznego, które determinowały przebieg procesu kształtowania filmu smarnego i jego grubość.

Mimo wymienionych ograniczeń związanych ze sporządzaniem charakterystyk Stribeck dla smarów plastycznych, takie krzywe mogą być użyteczne w porównywaniu właściwości tribologicznych różnych kompozycji, co w pełni odpowiada celowi niniejszej pracy.

Procedura wyznaczania charakterystyk Stribeck [45] została zaproponowana przez producenta zestawu UNMT. Dotyczy ona układu kula–płaszczyzna pracującego w warunkach ruchu obrotowego. Badania te składają się z dwóch sekwencji: etapu docierania (5 kroków) oraz testu właściwego (12 kroków), przy czym każdy krok w teście właściwym trwa 2 minuty, a prędkość obrotowa zmienia się w zakresie od 1 do 2000 obr·min⁻¹. Obciążenie zawarte w tej procedurze wynosi 4 N. Podobna metodyka badań na UNMT, z modyfikacjami dostosowanymi do właściwości badanych środków smarnych, którymi były oleje smarne i ciecze jonowe, była już wykorzystywana w pracach badawczych prowadzonych w WAT [2]. W jej ramach zmieniono zakres prędkości obrotowych oraz zastosowano inne obciążenia węzła tarcia.

Szczegółowa analiza właściwości tribologicznych smarów plastycznych wymaga przeprowadzenia szeregu zróżnicowanych badań, umożliwiających ocenę ich właściwości przeciwwużyciowych, przeciwwzatarciowych oraz przeciwtarciowych. W niniejszej dysertacji wykorzystano w tym celu urządzenia dostępne w Zakładzie Materiałów Pędnych i Smarów WIM WAT, takie jak aparat czterokulowy T-02 oraz zestaw UNMT. Z użyciem aparatu czterokulowego wyznaczono parametry określające właściwości przeciwwużyciowe i przeciwwzatarciowe smarów plastycznych. W przypadku zestawu UNMT przeprowadzono badania w warunkach ruchu posuwisto-zwrotnego, których celem była ocena zużycia i oporów tarcia. Warunki ruchu obrotowego na UNMT wykorzystano natomiast do opracowania charakterystyk Stribeck. W każdym przypadku zastosowano odmienne wymuszenia, co pozwoliło na kompleksową ocenę właściwości tribologicznych smarów plastycznych zawierających heksagonalny azotek boru o różnym udziale nanocząstek i mikrocząstek. Szczegółowy opis metod tych badań przedstawiono w podrozdziale 4.2.

1.2.3. Pozostałe właściwości użytkowe smarów plastycznych

Poza oddziaływaniem w systemach tribologicznych podstawowe właściwości smarów plastycznych związane są z ich naturą, a zatem strukturą wewnętrzną powstającą w wyniku zagęszczania. Wśród tych właściwości najczęściej wyróżnia się konsystencję, temperaturę kroplenia, stabilność mechaniczną oraz lepkość strukturalną [27, 149]. Wszystkie z nich, poza lepkością strukturalną, zmieniającą się w zależności od warunków pracy układu ciernego, można zaliczyć do indywidualnych właściwości elementu systemu tribologicznego, jakim jest smar plastyczny.

Temperatura kroplenia to najniższa temperatura, po przekroczeniu której smar plastyczny zaczyna zachowywać się jak ciecz, a jego kropla spada z dolnej części znormalizowanego naczynia badawczego. Wartość ta jest charakterystyczna przede wszystkim dla rodzaju zastosowanego zagęszczacza, ponieważ bezpośrednio wiąże się z procesem topnienia jego struktury [27]. W praktyce parametr ten stanowi orientacyjną granicę temperaturową, powyżej której dany smar może utracić stabilność strukturalną i zdolność do pozostawiania w miejscu smarowania. Warto jednak podkreślić, że temperatura kroplenia nie jest jednoznacznym wyznacznikiem maksymalnej temperatury pracy smaru. W warunkach rzeczywistej eksploatacji o przydatności smaru w podwyższonej temperaturze decydują także inne czynniki, takie jak stabilność oksydacyjna i mechaniczna.

W Polsce oznaczanie temperatury kroplenia odbywa się zgodnie z normą PN-ISO 2176 [104], która opisuje klasyczną metodę badawczą z zastosowaniem aparatu ogrzewanego termicznie. W przypadkach, gdy wymagane są pomiary w szerszym zakresie temperatur, stosowana jest norma PN-ISO 6299 [106]. Procedura ta jest zgodna z normą ASTM D2265 [5]. Dodatkowo dostępna jest również metoda automatyczna, opisana w normie PN-ISO 22286 [105].

Konsystencja smaru plastycznego określana jest na podstawie penetracji. Jej wartość stanowi podstawę klasyfikacji smarów plastycznych opracowanej przez NLGI, która została przedstawiona w tabeli 1.3. Niektórzy producenci, aby precyzyjniej określić konsystencję smaru plastycznego, stosują oznaczenie 1,5 – wskazujące, że smar mieści się pomiędzy klasą 1 a 2.

Penetracja smaru plastycznego w Polsce określana jest na podstawie normy PN-ISO 2137 [103], której założenia są zgodne z ASTM D217 [4]. Pomiar przeprowadza się w temperaturze 25°C za pomocą znormalizowanego penetrometru, którego stożek

zagłębia się w smar plastyczny. Do pomiaru dopuszczalne jest stosowanie stożka w pełnej skali, a także mniejszych wariantów wykonanych w skali 1:2 lub 1:4. Penetrację określa się na podstawie zagłębienia stożka w próbkę smaru plastycznego, a wynik podaje się w dziesiątych częściach milimetra.

Tabela 1.3. Klasyfikacja konsystencji smarów plastycznych [4]

Klasa konsystencji	Penetracja [10^{-1} mm]	Postać smaru
000	445–475	Płynny
00	400–430	Półpłynny
0	355–385	Półpłynny
1	310–340	Bardzo miękki
2	265–295	Miękki
3	220–250	Średni
4	175–205	Gęsty
5	130–160	Bardzo gęsty
6	85–115	Twardy

Aby wyznaczyć klasę konsystencji smaru plastycznego w oparciu o wskazania NLGI, należy przeprowadzić oznaczenie penetracji smaru po ugniataniu, polegającym na wykonaniu 60 podwójnych suwów tłoka ugniatającego. W tym przypadku należy użyć stożka w pełnej skali. Poddanie próbki analitycznej ugniataniu przy większej liczbie podwójnych suwów tłoka, określane jest przedłużonym ugniataniem [103]. Normy [4, 103] nie precyzują obligatoryjnej liczby podwójnych suwów tłoka właściwych dla określenia penetracji smarów plastycznych po przedłużonym ugniataniu. Wskazówki w tej kwestii przedstawił NLGI [50]. Zgodnie z nimi, typowa liczba podwójnych suwów wynosi 10000 lub 100000. Pierwsza z podanych wartości służy do prognozowania zachowania smaru plastycznego podczas normalnego użytkowania, natomiast druga odnosi się do długotrwałego użytkowania.

Pomiary penetracji są realizowane w warunkach statycznych, przy małych naprężeniach ścinających i w tym zakresie określają właściwości reologiczne smarów plastycznych. Zmiany wartości penetracji mogą służyć jako miara stabilności mechanicznej smaru plastycznego, związanej z wpływem naprężeń ścinających na jego strukturę. Procedurę badawczą, obejmującą ugniatanie smaru plastycznego w 60 cyklach i 10000 cykli opisano w artykule [15]. Różnica w penetracji smaru po ugniataniu i po przedłużonym ugniataniu została w tym przypadku przyjęta jako miara odporności mechanicznej smaru plastycznego. Normatywna [107] ocena stabilności mechanicznej smarów plastycznych w czasie ich przechowywania także przeprowadzana jest w oparciu o pomiary penetracji.

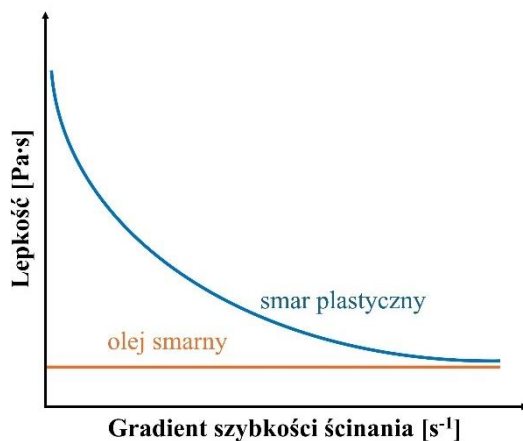
Parametrem opisującym właściwości reologiczne smaru plastycznego jest także lepkość strukturalna, która może być wyznaczona za pomocą reometrów kapilarnych lub rotacyjnych. W tego typu badaniach określa się wartość naprężenia stycznego wywołanego przepływem smaru oraz gradientu szybkości ścinania. Lepkość strukturalną oblicza się wtedy z zależności [27]:

$$\eta_s = \frac{\tau}{D_{ps}}, \quad (1.3)$$

gdzie:

η_s – lepkość strukturalna, τ – naprężenie styczne, D_{ps} – gradient szybkości ścinania.

Orientacyjne krzywe zmian lepkości oleju smarnego i smaru plastycznego w funkcji gradientu szybkości ścinania przedstawiono na rysunku 1.10. Lepkość smaru plastycznego maleje wraz ze wzrostem gradientu szybkości ścinania, osiągając pewne ekstremum. Minimalna jej wartość zależy od składników użytych do skomponowania smaru oraz gradientu szybkości ścinania. Przy dużych wartościach tego gradientu, minimalna lepkość smaru może zbliżyć się do wartości typowej dla oleju bazowego. Gdy węzeł tarcia pozostaje w bezruchu, a smar nie jest poddawany działaniu sił ścinających, jego lepkość strukturalna ponownie wzrasta.



Rys. 1.10. Wpływ gradientu szybkości ścinania na lepkość olejów smarnych i smarów plastycznych. Opracowanie własne na podstawie [27]

Sposób oznaczania lepkości strukturalnej opisuje norma ASTM D1092 [3]. Badanie polega na przetłaczaniu smaru plastycznego przez kapilarę za pomocą tłoka przy określonym natężeniu przepływu. Wyznaczenie lepkości strukturalnej odbywa się na podstawie równania Poiseuille'a, przy znanej średnicy kapilary, określonym natężeniu przepływu oraz ciśnieniu wymuszającym przepływ smaru. Wynikiem badania jest wykres lepkości strukturalnej w funkcji szybkości ścinania [79]. W Polsce

obowiązywała norma [96], która służyła do wyznaczania lepkości strukturalnej smarów, lecz została wycofana w 2015 roku i zastąpiona innym dokumentem.

W literaturze poświęconej smarom plastycznym ich lepkość ocenia się często również przy użyciu reometrów rotacyjnych. Wynikiem takiego pomiaru jest na ogół charakterystyka lepkości strukturalnej w funkcji szybkości ścinania, analogiczna do tej uzyskiwanej w rezultacie badań zrealizowanych przy użyciu reometru kapilarnego.

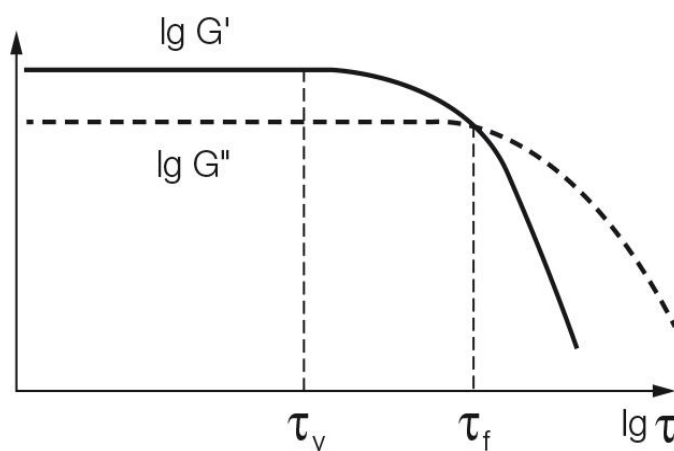
Istotnym czynnikiem w badaniach na reometrze rotacyjnym jest wybór układu pomiarowego. Zdaniem autorów prac [34, 43] w badaniach cieczy nienewtonowskich, takich jak smary plastyczne, preferowany jest układ stożek–płyta, który zapewnia niemal jednorodne pole szybkości ścinania oraz naprężenia w całej objętości próbki. Zastosowanie takiego układu dla smarów plastycznych o wysokiej klasie konsystencji może być jednak problemem, który wynika z trudności w ich rozprowadzeniu w wąskiej szczelnie występującej między stożkiem a płytką. Dlatego też w pomiarach dotyczących smarów plastycznych mogą być stosowane inne układy, takie jak płytka–płyta. W tym przypadku pewnym ograniczeniem jest jednak zmienna szybkość ścinania w układzie – największe jej wartości uzyskiwane są na krańcach płytki, a najmniejsze w osi układu.

Reometry rotacyjne umożliwiają także przeprowadzenie badań określających właściwości smarów plastycznych w zakresie małych odkształceń. Takie analizy obejmują test przemiatania amplitudy (Amplitude Sweep Test) oraz test przemiatania częstotliwości (Frequency Sweep Test). Pierwszy z nich służy do oceny mikrostruktury zagęszczacza w smarze plastycznym przy stałej częstotliwości i zmiennej amplitudzie odkształcenia. Zachowanie reologiczne smaru, wynikające z działania siły ścinającej, ocenia się w trzech obszarach: odkształcenia sprężystego (obszarze liniowej lepkośćsprężystości), odkształcenia plastycznego oraz płynięcia. Test przemiatania częstotliwości, przeprowadzany w warunkach małych częstotliwości oscylacji przy stałym odkształceniu, pozwala ocenić mikrostrukturę smaru w obszarze liniowej lepkośćsprężystości [92].

Zachowanie smaru plastycznego pod wpływem oscylacyjnych wymuszeń mechanicznych opisuje moduł zespolony $|G^*|$, będący funkcją modułu zachowawczego (G') i modułu stratności (G''). Pierwszy z nich odpowiada za elastyczną odpowiedź materiału i energię odzyskiwaną w cyklu odkształcenia, drugi za komponentę lepka i energię rozpraszana w postaci ciepła. Relację pomiędzy tymi parametrami określa

kąt przesunięcia fazowego δ , będący wskaźnikiem dominującego charakteru odpowiedzi reologicznej [92].

Wyniki testu przemiatania amplitudy są zwykle przedstawiane w postaci charakterystyki modułu zachowawczego i modułu stratności w funkcji odkształcenia lub naprężenia ścinającego. Przykładową charakterystykę tego typu przedstawiono na rysunku 1.11. Można na niej wyróżnić obszar liniowej lepkości, w którym mikrostruktura smaru plastycznego pozostaje blisko stanu równowagi, a wartości modułu zachowawczego (G') i stratności (G'') zmieniają się w sposób liniowy [49, 122]. Granicę tego obszaru określa się mianem granicy liniowości. Na podstawie takiej charakterystyki można także określić granicę plastyczności (τ_y) oraz punkt płynięcia (τ_f), odpowiadający naprężeniu ścinającemu, przy którym $G'=G''$, co oznacza przejście smaru ze stanu quasi-stałego do płynnego [49]. W oparciu o omówione parametry możliwa jest ocena wpływu zagęszczacza na właściwości reologiczne smaru plastycznego. Testy te mogą być również stosowane do opisu wpływu cząstek stałych na właściwości reologiczne smaru plastycznego.



Rys. 1.11. Charakterystyka reologiczna uzyskana w teście przemiatania amplitudy [49]

Opisane w tym punkcie dysertacji właściwości użytkowe smarów plastycznych były najczęściej badane przez autorów prac odnoszących się do kompozycji z domieszką heksagonalnego azotku boru. Wyniki dotyczące temperatury kroplenia i konsystencji takich smarów przedstawiono w publikacjach [37, 63, 71, 145]. W pracy [143] oprócz temperatury kroplenia zbadano również lepkość smarów z dodatkiem h-BN, natomiast autorzy artykułów [18, 34] skupili się na testach przemiatania amplitudy. W pracy [18] oceniono także lepkość strukturalną takich kompozycji. Z kolei odporność na działanie wody oraz ich stabilność względem oleju określono w publikacji [145].

W ramach niniejszej dysertacji przeprowadzono badania lepkości strukturalnej, temperatury kroplenia, konsystencji oraz stabilności mechanicznej smarów plastycznych. Z tego względu uznano, że syntetyczny opis metod oznaczania właśnie tych parametrów jest zarówno niezbędny, jak i wystarczający z punktu widzenia celów badawczych pracy.

1.3. Heksagonalny azotek boru w roli dodatku do smarów plastycznych

1.3.1. Tribologiczne zastosowania smarów stałych

Smary stałe są szczególną kategorią dodatków, wprowadzanych do smarów plastycznych. Do tej grupy zalicza się heksagonalny azotek boru, będący obiektem badań w niniejszej dysertacji, dlatego tak jak wspomniano w punkcie 1.1.1, wymagają one dokładniejszego omówienia.

Gdy warunki pracy skojarzenia trącego są trudne (ekstremalnie niska lub wysoka temperatura, ekstremalne naciski kontaktowe, warunki próżniowe, obecność promieniowania), smary plastyczne nie są w stanie wytworzyć odpowiednio trwałego filmu smarnego. W poszukiwaniu sposobów poprawy właściwości tribologicznych substancji smarującej pracującej w takich okolicznościach, naukowcy i producenci zwrócili uwagę na smary stałe.

Mianem smarów stałych określa się materiały występujące w postaci ciał stałych, które charakteryzują się małymi oporami tarcia wewnętrznego. Posiadają naturalne właściwości smarujące, wynikające z ich budowy oraz właściwości fizykochemicznych. Charakteryzują się stosunkowo małymi siłami spójności, co ułatwia ich plastyczne odkształcanie. Ta niewielka spójność może występować w całym materiale lub tylko w określonych kierunkach poślizgu (anizotropowość) [41]. Smary stałe zachowują się podobnie jak płynne substancje smarujące, przylegając do powierzchni trących i tworząc na nich warstwy ochronne. Utworzona warstwa łatwo ulega ścinaniu, przyczyniając się do zmniejszenia oporów tarcia i ograniczenia zużycia elementów układu tribologicznego [27, 41, 68, 72, 95, 118, 123]. Za główny cel stosowania smarów stałych Krawiec [68] uznaje *„rozszerzanie obszaru parametrów wymuszeń (nacisku, prędkości poślizgu, temperatury) zapewniających węzłowi ślizgowemu pracę przy tarcia normalnym, z równoczesną minimalizacją występujących sił tarcia i zużycia”*.

W tribologii materiały te rozważane są jako suche smary, dodatki do olejów i smarów plastycznych, cienkie powłoki smarujące oraz domieszki do materiałów przeznaczonych na kinetyczne węzły tarcia. Początkowo stosowane były tam, gdzie

niemożliwe było użycie olejów smarnych i smarów plastycznych. Z czasem jednak zaczęto wykorzystywać je jako dodatki do tych środków smarnych. Pomysł ten wdrożono już w połowie lat trzydziestych XX wieku, kiedy to do olejów mineralnych wprowadzono dodatki w postaci stałej. Taka koncepcja jest obecnie powszechnie wykorzystywana w praktyce produkcyjnej i naukowej [68, 118].

Smary stałe charakteryzują się znacznie lepszą stabilnością w wysokich i niskich temperaturach, w próżni oraz w warunkach wysokiego ciśnienia w porównaniu do olejów i smarów plastycznych. Wykazują dużą odporność na degradację w środowiskach o dużym promieniowaniu i dużej reaktywności. Skuteczniej niż tradycyjne substancje smarujące zachowują się przy nieciągłym obciążeniu, dużych obciążeniach i wysokich prędkościach elementów trących. Dobrze sprawdzają się również w układach centralnego smarowania oraz w miejscach trudnodostępnych dla obsługi. Z drugiej strony, słabiej odprowadzają ciepło i wykazują ograniczone zdolności do regeneracji, co oznacza, że przerwana warstwa smaru może nie być w stanie ponownie się uformować, skracając tym samym okres eksploatacji elementów układów tribologicznych [68, 118].

Wobec wskazanych argumentów i konieczności zabezpieczenia węzłów tarcia przed negatywnymi skutkami procesów tribologicznych, zamiast wprowadzania do olejów smarnych i smarów plastycznych dodatków w postaci smarów stałych wydaje się słuszny. Czarny stwierdził, że smary plastyczne zawierające takie dodatki mogą być stosowane w celu [27]:

- smarowania węzłów tarcia pracujących w wysokiej temperaturze,
- smarowania węzłów tarcia, których elementy poruszają się z bardzo małymi prędkościami,
- smarowania węzłów tarcia o długim okresie eksploatacji,
- zmniejszania drgań w systemach tribologicznych,
- smarowania skojarzeń trących w maszynach przemysłu spożywczego.

Zdaniem Krawca smary plastyczne, w których zdyspergowane są smary stałe, wykazują największą efektywność smarowania w stalowych węzłach tarcia, które są silnie obciążone i działają w warunkach tarcia mieszanego [68].

Jedną z grup smarów stałych znajdujących zastosowanie w tribologii są związki o budowie warstwowej (lamelarnej) [95]. Ich struktury krystaliczne złożone są z warstw, w których atomy połączone są silnymi wiązaniami kowalencyjnymi. Warstwy połączone są natomiast przez słabe oddziaływania międzycząsteczkowe zaliczane do sił van der

Waals. Niektóre smary stałe z grupy związków o budowie warstwowej, takie jak dwusiarczek molibdenu (MoS_2), grafit czy kwas borowy (H_3BO_3), pochodzą ze źródeł naturalnych. Inne z kolei powstają na drodze przemian chemicznych np. dwusiarczek wolframu (WS_2), heksagonalny azotek boru, diselenki czy fluorowany grafit [118].

Przedmiotem niniejszej rozprawy doktorskiej jest heksagonalny azotek boru. Z tego względu dalsza część pracy koncentruje się na tym materiale oraz smarach plastycznych z jego dodatkiem.

1.3.2. Ogólna charakterystyka heksagonalnego azotku boru

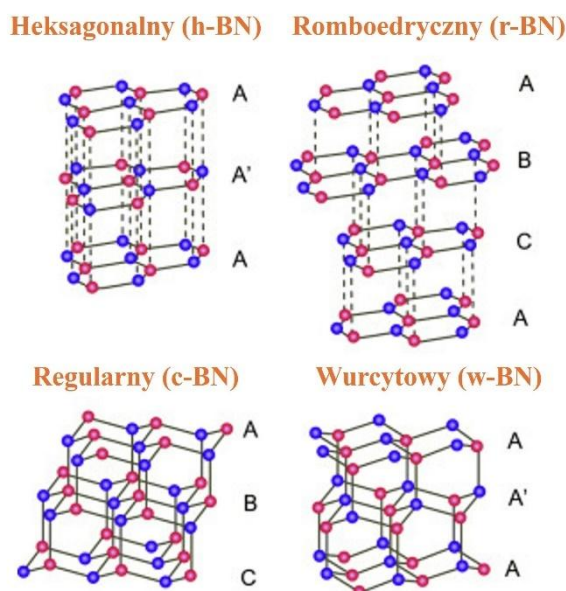
Azotek boru jest nieorganicznym związkiem chemicznym, w którym liczba atomów azotu i boru jest taka sama. Istnieje kilka odmian polimorficznych tego materiału. W tribologii najczęściej rozważane są dwie zupełnie odmienne formy – regularna, o bardzo dużej twardości oraz heksagonalna, będąca miękką odmianą azotku boru.

Struktura krystaliczna azotku boru zależy od hybrydyzacji wiązania pomiędzy azotem a borem. Wśród odmian o wiązaniu sp^2 występują fazy heksagonalna, turbostratyczna (t-BN) oraz romboedryczna (r-BN), których struktura i właściwości przypominają grafit. Z kolei fazy regularna (c-BN) i wurcytowa (w-BN) to formy o wiązaniu sp^3 , które mają właściwości zbliżone do diamentu. Dodatkowo wyróżnia się fazę wybuchową (e-BN) z wiązaniami o hybrydyzacji sp^2 i sp^3 [85, 151]. Strukturę niektórych odmian azotku boru przedstawiono na rysunku 1.12.

Poza krystalicznymi odmianami azotku boru istnieje także forma amorficzna (a-BN), która nie wykazuje regularności ułożenia atomów w sieci [144]. Kolejną odmianą jest pyrolityczny azotek boru (PBN), uzyskiwany w postaci pary. W ostatnich latach popularnym tematem badań naukowych stały się nanostruktury węglowe. W związku z tym zwrócono również uwagę na możliwość uzyskania nanorurek, nanosiatek, nanowstążek oraz fluorenów na bazie azotku boru [63].

Metody otrzymywania azotku boru, poza bezpośrednią syntezą z pierwiastków, związane są z wytworzeniem wysokoenergetycznego wiązania pomiędzy borem i azotem. Następnie dochodzi do pirolitycznego odszczepiania pozostałych atomów lub grup do produktu pośredniego [113]. Heksagonalny azotek boru uzyskuje się najczęściej w wyniku reakcji tlenku boru lub kwasu borowego z mocznikiem lub amoniakiem w temperaturach z zakresu 800–1000°C. Produktem takiej reakcji jest amorficzny azotek boru zawierający 92–95% azotku boru i 5–8% tlenku boru (B_2O_3). Odparowanie tlenku

boru i krystalizacja azotku boru do fazy heksagonalnej następuje w wyniku wyżarzania w temperaturze powyżej 1500°C [63, 118]. Heksagonalny azotek boru może być także produkowany w oparciu o technologię opracowaną w Wojskowej Akademii Technicznej [63]. Taka przemiana dotyczy reakcji kwasu borowego H_3BO_3 z melaminą $C_3N_6H_6$.



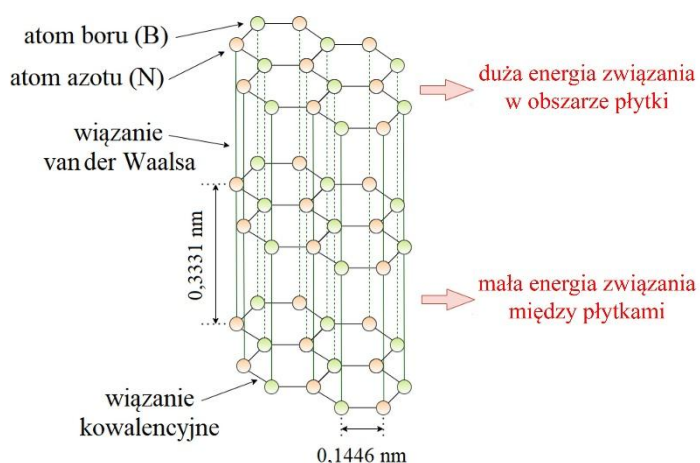
Rys. 1.12. Porównanie struktur krystalicznych różnych odmian azotku boru [151]

Przedmiotem niniejszej pracy jest heksagonalny azotek boru. Materiał ten charakteryzuje się dużą stabilnością termochemiczną (temperatura topnienia w pobliżu 2600°C) oraz oksydacyjną, przez co zachowuje swoje właściwości smarujące w wysokich temperaturach. Zapewnia on małe wartości współczynnika tarcia w temperaturach do 900°C, podczas gdy inne podobne związki jak dwusiarczki molibdenu i grafit tracą swoje zdolności smarujące w niższych temperaturach. Ta odmiana azotku boru wykazuje dobrą przewodność cieplną przy braku przewodności elektrycznej oraz niską reaktywność chemiczną, co stanowi jej przewagę nad grafitem. Izolacyjny charakter h-BN wynika z faktu, że w przestrzeniach międzywarstwowych występują pary elektronowe, podczas gdy w graficie są to niesparowane elektrony [63, 113, 118].

Heksagonalny azotek boru jest materiałem chemicznie obojętnym wobec większości substancji nawet w wysokich temperaturach. Nie reaguje z wodorem ani jodem. W atmosferze azotu wykazuje trwałość do temperatury około 2700°C. Jego reakcja z chlorem jest możliwa dopiero w temperaturze czerwonego żaru, kiedy to powstaje chlorek boru BCl_3 ; z węglem w temperaturze powyżej 2000°C, kiedy to powstaje węglik boru. Do utleniania w atmosferze suchego tlenu lub ditlenku węgla

dochodzi w temperaturach rzędu 700–800°C. Heksagonalny azotek boru jest odporny na działanie stopionych metali, reaguje dopiero z trudno topliwymi metalami i ich węglkami, tworząc borki. Dostęp wilgotnego powietrza, gorącej wody, rozcieńczonych kwasów lub gorących zasad wiąże się z hydrolizą h-BN, w wyniku której powstaje amoniak oraz kwas borowy. Odznacza się jednocześnie doskonałymi właściwościami elektroizolacyjnymi (także w próżni) oraz dużą wytrzymałością dielektryczną [63, 113, 118].

Rozważanie zastosowania heksagonalnego azotku boru jako dodatku do smarów plastycznych, poza wymienionymi właściwościami, uwarunkowane jest jego budową strukturalną (rys 1.13). W każdej z warstw ułożone naprzemiennie atomy boru i azotu połączone są orbitalami sp^2 i tworzą silne wiązanie kowalencyjne typu s. Długość wiązania pomiędzy atomami obu pierwiastków wynosi 0,1446 nm. Odległość między sąsiadującymi warstwami to 0,3331 nm, a wiązanie między nimi ma charakter słabych międzycząsteczkowych oddziaływań van der Waalsa o energii około 16,7 kJ/mol. Słabe oddziaływania między poszczególnymi warstwami h-BN implikują mały opór tarcia wewnętrznego. W ruchu ślizgowym warstwy atomowe układają się równolegle do jego kierunku, a następnie z łatwością ścinają, zapewniając małe opory tarcia [22, 63, 66, 76, 113, 118, 142]. Heksagonalny azotek boru wykazuje, wobec tego naturalne właściwości smarujące, będące pochodną jego struktury krystalicznej, co Hebda i Wachal [41] ujęli w ramy strukturalnej teorii tarcia smarów stałych.



Rys. 1.13. Schemat struktury krystalicznej heksagonalnego azotku boru

W tribologii heksagonalny azotek boru rozpatrywany jest jako dodatek do olejów smarnych i smarów plastycznych, a także jako powłoka samosmarująca. Może być także składnikiem metalowo-ceramicznych powłok galwanicznych lub

elementem powłok epoksydowych. Używany jest również jako składnik dyspersji wodnych i olejowych, pełniących funkcje środków antyadhezyjnych w procesach obróbki metali. Jego właściwości fizykochemiczne są podobne do grafitu, co umożliwia jego zastosowanie w wielu węzłach tarcia ślizgowego eksploatowanych w warunkach dużego obciążenia, wysokiej temperatury i ekstremalnych nacisków, w których stosowany jest grafit [118]. Naukowcy z Japonii [66] wskazali, że potencjał tribologiczny tego materiału, w porównaniu do dwusiarczku molibdenu i grafitu, związany jest szczególnie z dużą stabilnością oraz czystością środowiska pracy (biały kolor proszku h-BN). Zaletą heksagonalnego azotku boru jest również jego nietoksyczność oraz mała szkodliwość dla środowiska naturalnego [94, 142]. Zgodnie z raportem opracowanym przez organizację Cosmetic Ingredient Review, oceniającą bezpieczeństwo kosmetyków, azotek boru jest szeroko stosowany jako składnik kosmetyków, zwłaszcza w produktach przeznaczonych do pielęgnacji skóry, okolic oczu i błon śluzowych człowieka [94]. Autorzy publikacji [32] donieśli, że w kontekście środowiskowym heksagonalny azotek boru może stanowić alternatywę dla innych związków o budowie warstwowej, takich jak dwusiarczki molibdenu i grafit, które zawierają siarkę lub węgiel.

1.3.3. Nanododatki do smarów plastycznych

Smary stałe, w tym heksagonalny azotek boru, mogą wykazywać cząstki o różnych rozmiarach. Zagadnienie granulacji cząstek takich dodatków zaczęło nabierać coraz większego znaczenia w związku z dynamicznym rozwojem nanotechnologii, będącej jedną z kluczowych dziedzin współczesnej nauki. Od początku dwudziestego pierwszego wieku, w literaturze tematu zaczęto odnotowywać coraz więcej publikacji dotyczących smarów plastycznych z domieszką nanododatków. Dotyczy to także, choć w niewielkim zakresie, nanocząstek heksagonalnego azotku boru.

Pojęcia nanocząstki oraz nanomateriału są jednak trudne do jednoznacznego zdefiniowania. Z tego względu, przed przystąpieniem do rozważań na temat tribologicznego oddziaływania nanocząstek heksagonalnego azotku boru zawartych w smarach plastycznych, za istotne uznano przedstawienie różnych poglądów na temat tych pojęć. W tym celu odwołano się do dokumentów opracowanych przez międzynarodowe organizacje, które precyzują terminologię w zakresie nanotechnologii.

Dokumenty opracowane przez jednostki, takie jak Międzynarodowa Organizacja Normalizacyjna (ISO, International Organization for Standardization), Amerykańskie

Stowarzyszenie Badań i Materiałów (ASTM, American Society for Testing and Materials) oraz Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry), zawierają następujące definicje nanocząstki:

- w normie ISO 80004 z roku 2023, wskazano, że nanocząstka to „*nanoobiekt ze wszystkimi wymiarami zewnętrznymi w skali nano*”, z nanoskalą zdefiniowaną jako „*zakres długości od około 1 nm do 100 nm*” oraz nanoobiektem rozumianym jako „*oddzielny element materiału o jednym, dwóch lub trzech wymiarach zewnętrznych w skali nano*” [51];
- w normie ASTM E2456 z 2020 roku przyjęto: „*nanocząstka – w nanotechnologii podklasyfikacja ultradrobnych cząstek o długościach w dwóch lub trzech wymiarach większych niż 0,001 mikrometra (1 nanometr) i mniejszych niż około 0,1 mikrometra (100 nanometrów), które mogą wykazywać lub nie wykazywać właściwości związanych z rozmiarem*”. Dodano również, że: „*Termin ten (nanocząstka) jest przedmiotem kontrowersji dotyczących zakresu rozmiarów i właściwości związanych z rozmiarem. Obecna definicja podkreśla rozmiar, a nie właściwości*” [9];
- w zaproponowanej w roku 2012 terminologii dla polimerów biologicznych, IUPAC zdefiniowała nanocząstkę jako „*cząstkę o dowolnym kształcie i wymiarach w zakresie 10^{-9} i 10^{-7} m*” [140].

W prawodawstwie unijnym powszechnie stosuje się pojęcie nanomateriału, którego definicja została opracowana z myślą o zagrożeniach dla zdrowia. Została ona określona w zaleceniu Komisji Europejskiej z dnia 18 października 2011 roku [150]. Nanomateriał zdefiniowano jako „*naturalny, powstały przypadkowo lub wytworzony materiał zawierający cząstki w stanie swobodnym lub w formie agregatu bądź aglomeratu, w którym co najmniej 50% lub więcej cząstek w liczbowym rozkładzie wielkości cząstek ma jeden lub więcej wymiarów w zakresie 1–100 nm. W określonych przypadkach, uzasadnionych względami ochrony środowiska, zdrowia, bezpieczeństwa lub konkurencyjności, zamiast wartości progowej liczbowego rozkładu wielkości cząstek wynoszącej 50% można przyjąć wartość z zakresu 1–50%*”. Podkreślono przy tym brak jednoznacznych podstaw naukowych do uznania danego materiału za nanomateriał.

Na potrzeby przygotowania wspomnianego zalecenia Komisja Europejska powierzyła Komitetowi Naukowemu ds. Nowo Rozpoznanych i Pojawiających się Zagrożeń dla Zdrowia zadanie zgromadzenia materiałów naukowych dotyczących

czynników, które powinny być uwzględnione przy tworzeniu definicji nanomateriału. W przygotowanej przez Komitet dyskusji, mającej stanowić podstawę do kwalifikowania materiałów do grupy nanomateriałów, uwzględniono analizę rozkładu rozmiarów cząstek, którą należy interpretować zgodnie z następującymi zasadami:

- cząstki o rozmiarach 1–100 nm jednoznacznie zalicza się jako nanocząstki,
- cząstki o rozmiarach 100–500 nm mogą zostać uznane za nanomateriały, jeśli część rozkładu ich rozmiarów znajduje się poniżej 100 nm,
- cząstki o rozmiarach powyżej 500 nm nie są uznawane za nanocząstki, ponieważ dolny kraniec rozkładu rozmiarów znajduje się powyżej 100 nm.

Komisja Europejska, opierając swoje stanowisko na podejściu reprezentowanym przez wskazany Komitet, podkreśliła, że analiza liczbowego rozkładu rozmiarów cząstek stanowi narzędzie umożliwiające uwzględnienie faktu, iż nanomateriały często składają się z cząstek o zróżnicowanych rozmiarach. W omawianym zaleceniu zwrócono również uwagę, że nanocząstki mają tendencję do tworzenia aglomeratów, co może wpłynąć na rozkład granulometryczny. Stwierdzono zatem, że to cząstki składające się na taką złożoną strukturę materiałową powinny mieć rozmiary w przedziale 1–100 nm [150]. Określenie rozkładu rozmiarów cząstek, zamiast opierania się jedynie na ich średnim rozmiarze, wydaje się uzasadnione, zwłaszcza w przypadku zbiorów cząstek o charakterze bimodalnym.

Nanomateriał powszechnie definiuje się zatem jako ten, w którego strukturze występują elementy o rozmiarach w zakresie od 1 do 100 nanometrów. Takimi elementami mogą być nanocząstki. Określony zakres rozmiarów jest jednak umowny i nie zawsze znajduje pełne potwierdzenie w praktyce. W związku z tym, w literaturze często stosowane jest inne kryterium odnoszące się do zjawisk fizykochemicznych. Przyjmuje się, że dla danego materiału istnieje pewna charakterystyczna granica rozmiaru elementów struktury, po przekroczeniu której dochodzi do gwałtownej zmiany jego właściwości. Zjawisko to jest wynikiem zbliżania się do rozmiarów, przy których zaczynają występować efekty kwantowe. W literaturze przedmiotu [73] zauważa się, że przyjęta umownie górna granica rozmiaru nanoobjektów, wynosząca 100 nm, jest wynikiem praktycznego podejścia do tego zagadnienia. Niemniej jednak, granica ta ma również uzasadnienie naukowe, ponieważ wiele materiałów o rozmiarach poniżej 100 nm wykazuje istotnie odmienne właściwości niż ich większe odpowiedniki. Wynika to z faktu, że w przypadku nanoobjektów rozmiar poszczególnych elementów

struktury zbliża się do rozmiarów atomów, co prowadzi do pojawienia się charakterystycznych właściwości kwantowych.

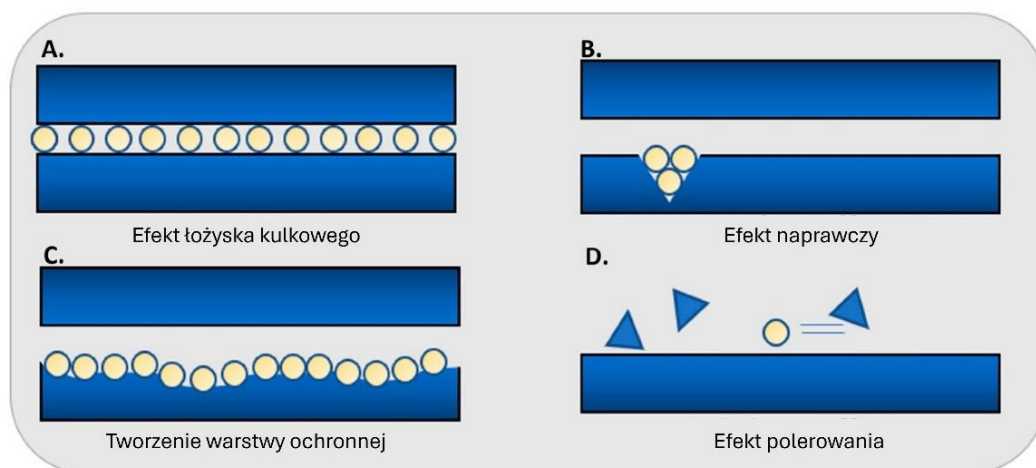
W skali nanometrycznej wzrasta udział atomów powierzchniowych i przypowierzchniowych, co prowadzi do dużej powierzchni właściwej nanomateriałów. W wyniku tego zwiększa się ilość defektów, niewysyconych miejsc koordynacyjnych oraz naprężeń sieciowych. W efekcie, atomy znajdują się w odmiennym otoczeniu koordynacyjnym, co może prowadzić np. do zmian w strukturze krystalicznej [121].

Cechą, która jest uznawana za jedną z najbardziej charakterystycznych dla nanomateriałów, jest ich duża powierzchnia granic rozdziału. W przypadku nanoproszków, takich jak heksagonalny azotek boru, chodzi tu o powierzchnię zewnętrzną. Duża powierzchnia granic rozdziału powoduje silną reaktywność chemiczną oraz skłonność do aglomeracji. Tendencja do tworzenia aglomeratów i agregatów zależy nie tylko od rodzaju materiału i jego morfologii, ale także od ośrodka, w którym jest on ulokowany [73]. Nanocząstki wykazują szczególną skłonność do aglomeracji w olejach smarnych, natomiast w przypadku smarów plastycznych problem ten nie jest aż tak poważny. Smary plastyczne charakteryzują się wyższą lepkością niż oleje smarne, co ogranicza ruchy Browna. Niemniej jednak proces dyspergowania cząstek stałych w smarach plastycznych pozostaje skomplikowanym zagadnieniem [21]. Zwrócono na to uwagę podczas opisu procesu wytwarzania smarów plastycznych (punkt 1.1.2).

Tendencja do stosowania nanododatków w smarach plastycznych wynika nie tylko z dynamicznego rozwoju nanotechnologii i sprzyjającej koniunktury, ale przede wszystkim z przesłanek sugerujących, że materiały te mogą pozytywnie wpływać na właściwości tribologiczne smarów plastycznych. Właściwości tribologiczne nanomateriałów są determinowane przez ich skład, kształt i rozmiar cząstek, krystaliczność (w tym defekty struktury), stężenie oraz stabilność dyspersji w środkach smarnych, a także tendencję do aglomeracji [94, 135].

Mechanizmy smarowania przy użyciu nanocząstek dzielą się na dwie grupy. W pierwszej z nich wyróżnia się zjawiska związane z bezpośrednim oddziaływaniem nanocząstek w strefie tarcia, takie jak efekt łożyska kulkowego oraz tworzenie filmu ochronnego. Druga grupa odnosi się do wpływu nanocząstek na powierzchnie trące i wyróżnia się w niej efekt naprawczy i polerowania powierzchni. Wśród najczęściej opisywanych mechanizmów smarowania nanocząstkami (rys. 1.14) można wyróżnić następujące [24, 39, 94, 135, 153]:

- efekt łożyska kulkowego – cząstki o sferycznym lub quasi-sferycznym kształcie zachowują się jak małe łożyska kulkowe, które toczą się i/lub ślizgają pomiędzy powierzchniami trącymi. Jest to związane ze zmianą tarcia ślizgowego na mieszkankę tarcia ślizgowego i tocznego. Ten mechanizm smarowania zachodzi w systemach tribologicznych, które pracują w warunkach małego obciążenia, gdyż wówczas możliwe jest zachowanie kształtu i sztywności nanocząstek;
- tworzenie warstwy ochronnej – na smarowanych powierzchniach trących tworzy się warstwa zapewniająca ich ochronę przed tarcieniem oraz zużyciem. Nanocząstki wykazują łatwość w tworzeniu takich warstw z uwagi na dużą powierzchnię właściwą i dużą energię powierzchniową poprzez adsorpcję lub reakcje chemiczne;
- efekt naprawczy – osadzanie nanocząstek w miejscach ubytku materiału z powierzchni trących. W ten sposób zmniejszany jest kontakt między nierównościami i nacisk w strefach styku, co ostatecznie przyczynia się do zmniejszenia oporów tarcia i zużycia;
- efekt polerowania/wygładzania – występuje wówczas, gdy chropowatość powierzchni jest zmniejszana przez nanocząstki, mogące wypełniać ubytki powierzchniowe.



Rys. 1.14. Wybrane efekty smarowania nanocząstkami [24]

W przypadku nanocząstek materiałów o budowie warstwowej takich jak heksagonalny azotek boru, grafen czy dwusiarczek molibdenu wskazywany jest także ścinająco-ślizgowy mechanizm smarowania [94]. Jest to zjawisko typowe dla tej grupy materiałów, związane z opisywanym już w obecnej pracy łatwym ścinaniem warstw atomowych, będącym pochodną ich budowy strukturalnej (punkt 1.3.1, 1.3.2).

W ostatnich latach w literaturze tematu można odnaleźć wiele prac z zakresu smarów plastycznych zawierających nanododatki. Podsumowanie tego obszaru badań w monografii z roku 2019 przedstawili Rawat i Harsha [116], przytaczając publikacje, których autorzy stosowali jako nanododatki do smarów plastycznych m. in. nanostruktury węglowe, grafen, zredukowany tlenek grafenu, dwusiarczek molibdenu, grafit, politetrafluoroetylen, węglan i boran wapnia, fosforan cyrkonu, metale (miedź, cyna), tlenki metali (SiO_2 , CuO , TiO_2 , Al_2O_3 , CeO_2), fluorki (CaF_2 , CeF_3) nanokompozyty, a także popiół z łusek ryżowych wzbogacony kwarcem. Zastosowanie tych materiałów wpływało na poprawę właściwości tribologicznych bazowych smarów plastycznych. W świetle obiecujących rezultatów dotyczących nanocząstek warto zweryfikować także efektywność zastosowania nanocząstek heksagonalnego azotku boru.

1.3.4. Metody badania właściwości fizykochemicznych heksagonalnego azotku boru

Rozpoznanie właściwości fizykochemicznych heksagonalnego azotku boru jest istotne w perspektywie określenia jego wpływu na właściwości smarów plastycznych. Takie badania nabierają szczególnego znaczenia, gdy przedmiotem oceny jest porównanie wpływu nanocząstek i mikrocząstek h-BN. Dlatego istotny jest dobór odpowiednich technik badawczych.

Specyficzne właściwości nanocząstek wynikają nie tylko z ich rozmiarów, ale również z szeregu innych czynników związanych z ich morfologią. Z tego względu w literaturze dotyczącej nanotechnologii wyróżnia się fundamentalne parametry charakteryzujące nanoobiekty. Są to cechy, które, oprócz aktywności biologicznej istotnej z punktu widzenia oddziaływania nanomateriałów na organizmy ludzkie oraz środowisko, determinują również ich właściwości fizykochemiczne. Kluczowe elementy charakterystyki nanoobjektów obejmują rozpoznanie ich parametrów geometrycznych, struktury atomowej, powierzchniowej oraz układu przestrzennego. Określenie takich cech nanomateriałów powinno być przeprowadzone z użyciem właściwych technik badawczych [134].

W związku z tym, że wśród analizowanych w obecnej pracy próbek znalazły się również nanocząstki, przeanalizowano rekomendowane metody ich charakterystyki. Spośród metod wymienionych w monografii [134] wybrano te, które były najlepiej dostosowane do specyfiki heksagonalnego azotku boru, będącego materiałem w postaci

proszku (tabela 1.4). Wskazane metody zastosowano w badaniach zaplanowanych do realizacji w niniejszej pracy doktorskiej. Parametry określone w ramach tych badań mają istotny wpływ na skuteczność h-BN jako dodatku do smarów plastycznych, dlatego ich określenie uznano za niezbędne.

Tabela 1.4. Wybrane parametry budowy nanocząstek oraz zalecane metody ich badania [134]

Parametr	Wybrane, rekomendowane metody badawcze
Forma (rozmiar, rozkład rozmiarów, kształt, aglomeracja/ agregacja)	Proszki: skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) z możliwością pracy w transmisji (STEM), dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (XRD)
Struktura krystaliczna (skład fazowy, rozmiar kryształitów)	dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (XRD)
Skład chemiczny (również zanieczyszczenia)	Skupiska nanocząstek (nanoproszki): spektroskopia fotoelektronów wybijanych promieniowaniem rentgenowskim (XPS)
Powierzchnia właściwa	analiza izoterm adsorpcji par gazu, metoda BET

Aby właściwie uzasadnić wybór metod przyjętych w niniejszej rozprawie, odniesiono się także do istniejących badań, w których rozpoznano niektóre właściwości fizykochemiczne heksagonalnego azotku boru w kontekście jego zastosowania w smarach plastycznych.

Jedną z najczęściej stosowanych technik było obrazowanie cząstek h-BN z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego. Takie badania przeprowadzili autorzy prac [14, 37, 63, 71, 109, 143, 146, 147, 148], dotyczących smarów plastycznych z domieszką h-BN. W celu uzyskania szczegółowych informacji na temat morfologii cząstek wykorzystywano również transmisyjną mikroskopię elektronową o wysokiej rozdzielczości, mikroskopię optyczną [71] oraz mikroskopię sił atomowych [143].

Choć SEM umożliwia również określenie rozkładu rozmiarów cząstek, w żadnej z prac bezpośrednio związanych z tematyką rozprawy nie wykorzystano tej możliwości. W celu identyfikacji rozmiarów cząstek h-BN, wzorem autorów prac [34, 143] można zastosować również technikę dynamicznego rozproszenia światła (DLS, Dynamic Light Scattering) polegającą na pomiarze rozmiarów cząstek zdyspergowanych w cieczy.

Do rozpoznania struktury krystalicznej heksagonalnego azotku boru wykorzystywana była natomiast technika dyfrakcji rentgenowskiej. Skorzystali z niej autorzy prac [18, 109, 143, 148], potwierdzając obecność heksagonalnego układu krystalograficznego. W przypadku h-BN powszechnie identyfikowana jest grupa przestrzenna $P6_3/mmc$ sklasyfikowana pod numerem 194 wśród krystalograficznych grup przestrzennych.

W analizowanych publikacjach nie wykorzystano rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów, mogącej dostarczyć informacji o stanach chemicznych powierzchni próbek materiału. Zamiast tego wykorzystywano inne techniki związane z analizą składu chemicznego próbek np. spektroskopię ramanowską [21, 143] oraz spektroskopię fourierowską w podczerwieni [143].

Zdecydowanie rzadziej określano strukturę porowatą cząstek heksagonalnego azotku boru. Jej charakterystyka obejmująca wyznaczenie powierzchni właściwej metodą BET oraz rozmiarów porów została przedstawiona tylko w jednej z omawianych w kolejnym podrozdziale publikacji [143].

1.4. Analiza literatury dotyczącej zastosowania heksagonalnego azotku boru w smarach plastycznych

1.4.1. Zakres i struktura analizy

W zbiorze publikacji na temat dodatków wykorzystywanych do modyfikowania właściwości tribologicznych smarów plastycznych niewiele prac dotyczy zastosowania w tym celu heksagonalnego azotku boru. Są one jednak systematycznie publikowane w czasopismach naukowych o międzynarodowym zasięgu, co podkreśla aktualność i istotność tego zagadnienia.

Do podstawowych, najczęściej wymienianych w literaturze czynników determinujących wpływ heksagonalnego azotku boru na właściwości smarów plastycznych należą stężenie i granulacja cząstek. W obrębie tych czynników poruszali się autorzy publikacji dotyczących omawianego tematu. Oba zagadnienia traktowane były najczęściej rozłącznie, przy czym większość prac odnosiła się do poszukiwania właściwego stężenia heksagonalnego azotku boru. Opracowania traktujące jednocześnie o wpływie stężenia i granulacji cząstek heksagonalnego azotku boru były jednostkowe. Najnowsze artykuły dotyczą czasami nanocząstek heksagonalnego azotku boru. Drugim kryterium podziału zbioru literatury tematu jest rodzaj zrealizowanych badań. Naukowcy rozpatrywali na ogół wpływ heksagonalnego azotku boru na właściwości tribologiczne smarów plastycznych, aczkolwiek zdarzały się prace skupione na innych cechach tego typu środków smarnych, głównie związanych z ich parametrami reologicznymi.

W oparciu o przegląd literatury tematu bieżący rozdział postanowiono podzielić na dwie części, odnoszące się kolejno do właściwości tribologicznych smarów plastycznych oraz ich innych właściwości użytkowych. Analogiczny podział przyjęto

opisując właściwości smarów plastycznych w podrozdziale 1.2. Poszczególne prace omówiono zachowując chronologię. W ten sposób przedstawiono rozwój tego zagadnienia tribologicznego na przestrzeni obecnej i poprzednich trzech dekad.

1.4.2. Właściwości tribologiczne smarów plastycznych z dodatkiem heksagonalnego azotku boru

Pierwsze polskie prace dotyczące zastosowania heksagonalnego azotku boru jako dodatku do smarów plastycznych były wynikiem badań zrealizowanych w Wojskowej Akademii Technicznej w latach dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku. Podsumowano je w monografii [63]. Opracowana w tej uczelni technologia umożliwiła uzyskanie heksagonalnego azotku boru o cząstkach mniejszych niż 2 μm , ze średnim rozmiarem około 0,5 μm . Taki rozmiar cząstek osiągnięto dzięki dwukrotnemu rozdrobnieniu materiału w młynie strumieniowym Alpine oraz młynie prętowym. W pierwszej fazie projektu badawczego przeprowadzono testy na aparacie czterokulowym, poszukując właściwego stężenia h-BN w smarze plastycznym. W tym celu przygotowano smary litowe zawierające 3%, 5% oraz 10% masowych dodatku. Uzyskano charakterystyki średniej średnicy skaz w funkcji czasu przy stałym obciążeniu węzła tarcia wynoszącym 49,05 daN. Stwierdzono pozytywny wpływ h-BN na właściwości smarnościowe smaru bazowego, szczególnie w przypadku dłuższych testów, trwających ponad 10 minut. Efekty te uzyskano dla stężeń h-BN wynoszących 3% i 5% [63–65].

W kolejnym etapie przeprowadzono analizę oporów ruchu na stanowisku dedykowanym do badań łożysk kulkowych. Wykazano korzystny wpływ h-BN na właściwości tribologiczne smarów bazowych, gdy łożysko toczne pracowało przy małych obciążeniach i prędkościach obrotowych. Dla łożysk szybkoobrotowych najlepsze efekty uzyskano po dodaniu do referencyjnego smaru ŁT-43 2% masowych h-BN. Dla tej kompozycji w badaniach na łożyskach kulkowych uzyskano mniejsze opory ruchu i wydłużony czas hamowania w porównaniu do smaru bazowego [57, 59, 63]. Kolejnym etapem badań była ocena właściwości antyfrettingowych smarów plastycznych na stanowisku wibracyjnym z układem kula–płaszczyzna oraz stanowisku z węzłem wałek–tuleja. Do smaru maszynowego wprowadzono heksagonalny azotek boru w stężeniach 5% i 10%. Właściwości antyfrettingowe smarów z domieszką h-BN były lepsze niż właściwości smaru bazowego [60, 63, 93].

W pracy [14] przeanalizowano wpływ heksagonalnego azotku boru na charakterystyki tribologiczne niskotemperaturowego smaru plastycznego. Badany smar był kompozycją, w której fazę olejową stanowiła mieszanina syntetycznych polialfaolefin i sebacynianu dioktylu, natomiast środkiem zagęszczającym była modyfikowana krzemionka. Do smaru bazowego wprowadzono h-BN w stężeniach 2%, 4% oraz 8%. Stwierdzono, że smary z dodatkiem h-BN charakteryzowały się mniejszymi wartościami granicznego obciążenia zużycia w porównaniu z bazowym smarem plastycznym, niezależnie od stężenia dodatku. Oznaczało to pogorszenie właściwości przeciwzużyciowych smaru plastycznego w efekcie zastosowania heksagonalnego azotku boru. Także właściwości przeciwtarciowe smaru plastycznego nie uległy poprawie po wprowadzeniu dodatku. Świadczyły o tym zwiększone wartości średniej średnicy skaz zarejestrowane na kulach badawczych, stanowiące podstawę wyznaczania granicznego nacisku zatarcia zgodnie z metodą opisaną w [133].

Należy zaznaczyć, że publikacja [14] jest jedną z nielicznych, w których wykazano negatywny wpływ heksagonalnego azotku boru na właściwości tribologiczne smaru plastycznego. W treści artykułu nie przedstawiono jednak informacji na temat rozmiaru cząstek ani innych właściwości fizykochemicznych heksagonalnego azotku boru. Uzyskane rezultaty badań mogły być zatem efektem błędnego doboru parametrów dodatku lub smaru bazowego.

Badania właściwości tribologicznych smarów plastycznych zrealizowane przy użyciu aparatu czterokulowego opisano również w publikacjach [67, 69]. W pierwszej z nich [67] do bazowego smaru samochodowego 1S wprowadzono heksagonalny azotek boru, cechujący się ziarnami o rozmiarze około 1 μm , w stężeniach masowych 1%, 3%, 6% oraz 9%. Dodatek h-BN wpłynął na polepszenie właściwości przeciwzużyciowych smaru plastycznego, ocenionych na podstawie obciążenia zespawania, granicznego obciążenia zużycia oraz wskaźnika zużycia. Najlepsze efekty uzyskano przy stężeniu 1%. Dla tej kompozycji oceniono wpływ nacisku i prędkości poślizgu na efektywność smarowania. Autorzy, przyjmując założenie, że skuteczność działania danej kompozycji jest odwrotnie proporcjonalna do obliczonej objętości funkcji zużycia oraz przyjmując wartość tej funkcji dla smaru 1S jako bazowej (100%), stwierdzili, że smar z 1% h-BN był o 10% efektywniejszy od bazowego smaru 1S i o 5% lepszy od komercyjnego smaru grafitowanego.

W kolejnych badaniach [69] właściwości smarów plastycznych oceniano w warunkach zmiennego obciążenia i prędkości poślizgu. Dla każdego smaru

wyznaczono funkcję regresji opisującą zużycie w zależności od prędkości poślizgu i zadanego obciążenia. Zakres stosowanego obciążenia wynosił 32–128 daN, a prędkość poślizgu mieściła się w przedziale 0,04–0,68 m/s, co odpowiadało prędkości obrotowej górnej kuli w zakresie 104–1772 obr·min⁻¹. Badania obejmowały dwa komercyjne smary plastyczne oraz cztery opracowane przez autorów smary plastyczne (smarem bazowym był smar samochodowy 1S) zawierające 6% smarów stałych: politetrafluoroetyleny, cyny, miedzi i azotku boru. Rozmiar cząstek trzech pierwszych dodatków wynosił od 20 do 40 μm, a cząstek azotku boru 10 μm. Wprowadzenie do smaru bazowego azotku boru okazało się skuteczniejsze jedynie od zastosowania cyny. Pomimo zastosowania tego samego stężenia dla każdego z dodatków, kluczowymi parametrami decydującymi o ich skuteczności były rodzaj oraz rozmiar cząstek. Ponadto, autorzy decydując się na porównanie działania różnych dodatków powinni w szerszym zakresie opisać ich właściwości fizykochemiczne.

W pracach [54, 145] zastosowano jedno stężenie heksagonalnego azotku boru. Celem polskich naukowców [54] było określenie wartości współczynnika tarcia między kulistymi powierzchniami sworznia drążka kierowniczego i jego gniazda. Użyto smaru litowego oraz smaru litowego zawierającego 4% heksagonalnego azotku boru. Średnica kulistej części sworznia wynosiła 27 mm, obciążenie nieruchomego sworznia 7 N, a częstotliwość ruchu rewersyjnego gniazda 0,12 Hz. Stwierdzono, że dla smaru bazowego współczynnik tarcia wynosił 0,062. Natomiast zastosowanie kompozycji zawierającej 4% h-BN pozwoliło na zmniejszenie tego parametru do wartości z przedziału od 0,031 do 0,045.

Badania chińskich autorów [145] dotyczyły smaru polimocznikowego, do którego wprowadzono między innymi heksagonalny azotek boru. Przygotowano 150 g smaru polimocznikowego, do którego dodano 8 g smaru stałego. Dla smaru bazowego największe obciążenie niezacierające wynosiło 196 N, a obciążenie zespawania 1569 N. W przypadku smaru zawierającego h-BN wartości te wynosiły odpowiednio 314 N i 1236 N. Autorzy nie podali jednak charakterystyki heksagonalnego azotu boru, ani nie przedstawili wyjaśnienia uzyskanych rezultatów badań.

Seria trzech publikacji [108, 109, 136], wydanych w latach 2015–2022, dotyczyła zastosowania smarów plastycznych z dodatkiem heksagonalnego azotku boru w procesach obróbki aluminium. Prace te były pierwszymi opublikowanymi analizami wpływu granulacji h-BN na właściwości tribologiczne smarów plastycznych. Badania koncentrowały się jednak wyłącznie na mikrocząstkach tego materiału. W każdej

z publikacji zastosowano smary odniesienia zawierające grafit lub nanopłytki grafenowe. Autorzy nie zawarli jednak szczegółowego porównania właściwości fizykochemicznych tych materiałów z h-BN, co ograniczyło możliwość wyciągnięcia pełnych wniosków dotyczących relatywnej skuteczności analizowanych dodatków.

W publikacji [109] podjęto temat zastosowania heksagonalnego azotku boru jako alternatywy dla grafitu w smarach plastycznych stosowanych we wskazanych wyżej procesach. Do smaru litowego wprowadzono h-BN o różnej granulacji (0,5 μm , 5 μm oraz 30 μm), w stężeniach 5%, 10% i 20%. W badaniach zastosowano także smary odniesienia z dodatkiem grafitu, o granulacji 5 μm , użytego w takich samych stężeniach jak w przypadku h-BN.

Badania tribologiczne zrealizowano w ruchu posuwisto-zwrotnym. Kula testowa była wykonana ze stali, a dysk ze stopu aluminium. Oceniono ustabilizowaną wartość współczynnika tarcia i zużycie elementów (test A), drogę tarcia do zerwania filmu smarnego (test B) oraz stan powierzchni po procesie tarcia (test C). W każdym przypadku skorzystano jednak z różnego zestawu wymuszeń, które zebrano w tabeli 1.5. Amplituda ruchu w każdym teście wynosiła 10 mm. Należy zaznaczyć, że autorzy nie poinformowali w jaki sposób obliczyli objętość zużycia dysku. Nie podali także rozmiarów śladów zużycia odnotowanych na kuli.

Tabela 1.5. Warunki badań w poszczególnych testach realizowanych w [109]

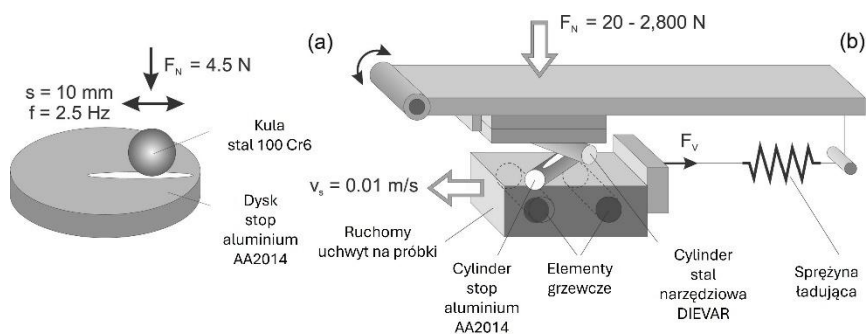
Procedura	Przeciwpółka	Obciążenie [N]	Naciski jednostkowe [MPa]	Prędkość poślizgu [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]	Droga tarcia [m]
A	AISI 52100 (60 HRC)	2	385	0,05	30
B	AISI 52100 (60 HRC)	12	700	0,02	Do 10
C	AISI 304 (30 HRC)	5	525	0,01	3

Analizując wyniki badań, zaobserwowano wpływ stężenia i rozmiarów cząstek h-BN na właściwości tribologiczne litowego smaru plastycznego. Najmniejszą wartość ustabilizowanego współczynnika tarcia osiągnięto przy smarowaniu kompozycją zawierającą 10% grafitu. Wśród smarów z dodatkiem heksagonalnego azotku boru najmniejszą wartość parametru opisującego opory tarcia osiągnięto dla kompozycji z dodatkiem o granulacji 5 μm , zastosowanym w stężeniu 10%. Najlepsze właściwości przeciwwzyciowe, ocenione na podstawie zużycia dysku aluminiowego, uzyskano z kolei przy smarowaniu kompozycją zawierającą 10% h-BN o granulacji 30 μm .

Wydłużenie drogi tarcia do zerwania filmu smarnego względem smaru bazowego osiągnięto tylko w przypadku dwóch próbek, zawierających heksagonalny azotek boru o granulacji 5 μm i 30 μm w stężeniu 20%.

Za pomocą spektroskopii Ramana potwierdzono obecność h-BN w śladach zużycia powstałych na aluminiowym dysku. Powierzchnia w przypadku smarowania kompozycjami z zawartością h-BN była znacznie jaśniejsza i nie wykazywała charakterystycznych dla grafitu ciemnych plam. Autorzy najlepszy stan powierzchni tarcia (najgładsza powierzchnia z najmniej wyraźnymi rowkami) przypisali kompozycji zawierającej 30% h-BN o największej granulacji. Podsumowując przeprowadzone badania, stwierdzili, że właściwości smarnościowe i działanie h-BN w procesach formowania aluminium były porównywalne z grafitem, co wynikało z podobieństwa strukturalnego obu materiałów.

W publikacji [108] podobna grupa badaczy oceniła analogiczne substancje smarujące jak we wcześniejszej pracy [109]. W pierwszym etapie zrealizowano testy w skojarzeniu kula–płaszczyzna, pracującym w ruchu posuwisto-zwrotnym. Pojedyncze oznaczenie trwało 10 minut, a pozostałe warunki badań i materiały elementów pary ciernej wskazano na rysunku 1.15 a. Oceniono współczynnik tarcia oraz zużycie. Tym razem wspomniano, że zużycie dysku zmierzono za pomocą interferometru optycznego Alicona G4 Infinite Focus.



Rys. 1.15. Konfiguracje testów tribologicznych opisanych w [108]: a) badanie w ruchu posuwisto-zwrotnym, b) badanie zacierania w warunkach zmiennego obciążenia

Wraz ze wzrostem rozmiaru cząstek h-BN zaobserwowano ograniczenie zużycia aluminiowego dysku. Zdaniem autorów większe cząstki sprzyjały lepszemu rozdzielaniu powierzchni metalowych i zapewniały ochronę przed intensywnym ścieraniem. Mniejsze cząstki wykazywały z kolei tendencję do aglomeracji, co skutkowało także niestabilnymi wartościami współczynnika tarcia. Warunkiem uzyskania korzystnych właściwości tribologicznych smaru było zastosowanie h-BN w ilości 5–10%. Zwiększenie stężenia

dotatku do 20% nasilało zjawisko aglomeracji, co przekładało się na zwiększenie oporów tarcia i pogorszenie ochrony powierzchni. Wartości współczynnika tarcia były większe niż dla kompozycji bazowej w przypadku smaru zawierającego 20% h-BN.

W drugim etapie przeprowadzono testy w konfiguracji składającej się z poruszającego się cylindra wykonanego z aluminium i nieruchomego cylindra ze stali narzędziowej. Pomiary zrealizowano w warunkach wskazanych na rysunku 1.15 b, w temperaturze pokojowej i podwyższonej (400°C). Określono współczynnik tarcia, obciążenie krytyczne powodujące zacieranie oraz tworzenie i nawarstwianie przenoszonej warstwy stopu aluminium, a także objętość przeniesionej warstwy aluminium. Wprowadzenie h-BN do smaru plastycznego skutkowało zwiększonym współczynnikiem tarcia w porównaniu do próbek z dodatkiem grafitu. W badaniach prowadzonych w temperaturze pokojowej poprawę właściwości smarnościowych smaru litowego uzyskano jedynie w przypadku wprowadzenia do niego h-BN o rozmiarze cząstek 5 μm w stężeniu 5%. Właściwości smarów plastycznych z heksagonalnym azotkiem boru poprawiły się w podwyższonych temperaturach, zwłaszcza przy stosowaniu proszku o dużych rozmiarach cząstek, ale były gorsze niż smarów z dodatkiem grafitu. W przeciwieństwie do grafitu lepsze rezultaty uzyskano dla mniejszych stężeń h-BN wynoszących 5% i 10%.

Kolejna praca z udziałem słoweńskich naukowców [136] dotyczyła kompatybilności smarów z dodatkiem cząstek stałych z powłokami samosmarującymi i stalą narzędziową stosowanymi do wysokotemperaturowego kształtowania aluminium. Podobnie jak we wcześniejszych badaniach, zastosowano smar litowy, do którego wprowadzono tym razem trzy rodzaje smarów stałych w stężeniu 5% masowych: heksagonalny azotek boru i grafit (oba dodatki z cząstkami o rozmiarze 5 μm) oraz nanopłytki grafenowe o rozmiarze cząstek 25 μm . Ponownie zabrakło dokładnego porównania właściwości fizykochemicznych tych materiałów.

Badania tribologiczne przeprowadzono na stanowisku wskazanym na rysunku 1.15 b. Warunki testowe obejmowały prędkość poślizgu 0,01 m/s, temperaturę 400°C, drogę tarcia 0,85 m oraz obciążenie w zakresie od 50 N do 400 N. Ocenie podległo zachowanie smarów względem próbek wykonanych ze stali narzędziowej oraz stali nierdzewnej AISI 304, pokrytej powłoką na bazie niklu domieszkowaną 5% srebra i 10% dwusiarczku molibdenu. Przeciwpółka była wykonana z aluminium.

Zaobserwowano, że smarowanie kompozycją z dodatkiem heksagonalnego azotku boru prowadziło do zwiększonych oporów tarcia w całym zakresie obciążeń,

niezależnie od badanego stopu. Eksperymenty z użyciem grafenu wykazały natomiast znacznie mniejsze wartości współczynnika tarcia w porównaniu do pozostałych dodatków. Objętość przenieszonego materiału była także najmniejsza w przypadku grafenu. Analiza śladów zużycia przeprowadzona za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego wykazała najlepszy stan powierzchni po smarowaniu próbą z dodatkiem grafenu. W tym kontekście grafit również okazał się efektywniejszy niż h-BN. Przeprowadzono ponadto testy bez udziału smarowania i zauważano, że działanie tribologiczne przygotowanej powłoki smarującej okazało się skuteczniejsze niż smaru z dodatkiem h-BN. Współczynnik tarcia uzyskany dla tej powłoki przy małych obciążeniach wynosił 0,3–0,4 i wzrastał do wartości 0,6–0,7 przy dużych obciążeniach. Natomiast dla smaru plastycznego z h-BN współczynnik tarcia zmieniał się od wartości 0,5 do 0,8 w całym cyklu obciążeń.

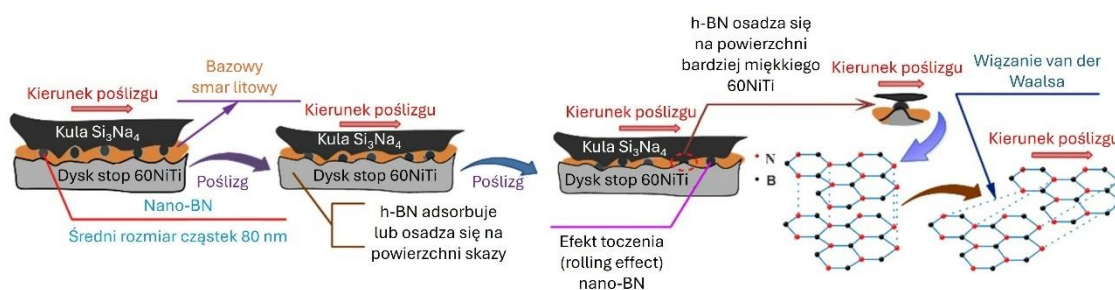
Pierwsza publikacja [148] dotycząca nanocząstek heksagonalnego azotku boru zdyspergowanych w smarze plastycznym ukazała się w 2019 roku nakładem czasopisma *Tribology Transactions* i była autorstwa naukowców z Chin. Rozważali oni wpływ nanocząstek dwusiarczku molibdenu i heksagonalnego azotku boru na właściwości tribologiczne kompleksowego litowego smaru plastycznego. W pracy przedstawiono porównanie morfologii cząstek obu materiałów oparte o obrazy uzyskane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego oraz zamieszczono dyfraktogramy. Zabrakło jednak szczegółowego rozpoznania rozmiarów cząstek obu materiałów.

Badania tribologiczne zrealizowano na triboterze UMT-2, w którym tarcza wykonana ze stopu 60NiTi współpracowała z kulą wykonaną z azotku krzemu (Si_3N_4). Obciążenie w czasie testu wynosiło 10 N, a prędkość poślizgu 0,033 m/s. Początkowe naciski jednostkowe wyniosły około 600 MPa. Przygotowano kompozycje zawierające 2% masowe nanocząstek jednego rodzaju bądź mieszanin obu dodatków.

Wyniki badań tribologicznych wskazywały na efektywne działanie przeciwтарыowe nanocząstek. Najmniejszą wartość ustabilizowanego współczynnika tarcia równą 0,054 osiągnięto w przypadku kompozycji z zawartością 2% h-BN i była ona o 46% mniejsza od wartości uzyskanej dla smaru bazowego. Odnotowano także poprawę właściwości przeciwzuciowych smarów plastycznych w wyniku zdyspergowania nanocząstek w smarze bazowym. Głębokość śladu zużycia zmierzono za pomocą miernika chropowatości, natomiast jego szerokość za pomocą laserowego mikroskopu kopolimeryzacyjnego. Dla próbki zawierającej 2% h-BN szerokość śladu zużycia wynosiła 130 μm . Była to wartość większa jedynie od odnotowanej dla

kompozycji zawierającej 0,5% heksagonalnego azotku boru i 1,5% dwusiarczku molibdenu. Dla kompozycji z domieszką 2% h-BN nie zaobserwowano wyraźnej głębokości śladu zużycia.

Po zakończeniu testów tribologicznych autorzy przeprowadzili mikroskopową analizę śladów zużycia oraz mikroanalizę ich składu chemicznego metodą EDS. W śladach na powierzchni tarczy stwierdzono obecność boru i azotu, co zinterpretowano jako dowód na osadzanie się lub adsorpcję cząstek azotku boru. Na tej podstawie zaproponowano mechanizm działania nanocząstek h-BN (rys. 1.16), w którym miały one inicjować efekt łożyska kulkowego, dzięki swojej – jak stwierdzono – „twardości ustępującej jedynie diamentowi”.



Rys. 1.16. Mechanizm przeciwwuzyciowego i przeciwtarciowego działania nanocząstek heksagonalnego azotku boru zaproponowany w [148]

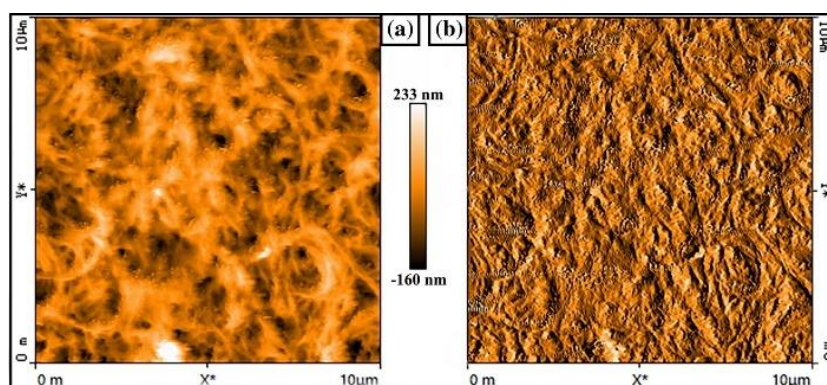
Taka interpretacja budzi jednak poważne wątpliwości. W rzeczywistości heksagonalny azotek boru, którego strukturę krystaliczną autorzy jednoznacznie potwierdzili na podstawie analizy XRD, jest materiałem stosunkowo miękkim. Przypisana mu cecha wyjątkowo wysokiej twardości odnosi się natomiast do odmiany kubicznej (c-BN), o zupełnie odmiennej strukturze. W dalszej części pracy badacze trafnie odnieśli się do korzystnego efektu łatwego poślizgu międzywarstwowego – właściwego dla h-BN – jednak zestawienie tej cechy z opisem twardości charakterystycznej dla c-BN należy uznać za niekonsekwentne i mylące.

Wpływ nanoodmiany heksagonalnego azotku boru na właściwości smaru litowego był także przedmiotem badań innych naukowców [143]. W ich ramach przygotowano kompozycje zawierające 0, 0,15%, 0,30%, 0,45%, 0,60%, 0,75% oraz 0,90% masowych dodatku. W tej pracy przedstawiono najbardziej kompleksową analizę właściwości heksagonalnego azotku boru, obejmującą wyznaczenie rozkładu rozmiarów cząstek, analizę ich składu chemicznego, struktury krystalicznej, morfologii oraz porowatości. Średnia średnica cząstek wynosiła 449,45 nm. Ich struktura była

zdominowana przez mezopory o rozmiarach od 2 nm do 5 nm. Powierzchnia właściwa cząstek heksagonalnego azotku boru wynosiła $19,4735 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Badania tribologiczne przeprowadzono z użyciem aparatu czterokulowego w warunkach obejmujących: obciążenie 392 N, prędkość obrotową $1200 \text{ obr} \cdot \text{min}^{-1}$, czas testu 60 min oraz temperaturę 75°C . Średnia wartość współczynnika tarcia uzyskana przy smarowaniu kompozycją bazową wyniosła 0,115. Najmniejszą wartość tego parametru, równą 0,096, uzyskano dla próbki z zawartością 0,60% h-BN. Dla tej kompozycji odnotowano również najlepsze właściwości przeciwwzużyciowe, wyrażone wskaźnikiem zużycia $1,53 \cdot 10^{-5} \text{ } \mu\text{m}^2 \cdot \text{N}^{-1}$. Dla porównania, wartość uzyskana dla próbki bazowej wynosiła $3,03 \cdot 10^{-5} \text{ } \mu\text{m}^2 \cdot \text{N}^{-1}$. Wniosek ten poparto obserwacjami śladów zużycia, przeprowadzonymi przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej. Autorzy stwierdzili, że duże wartości wskaźnika zużycia, uzyskane dla próbek zawierających 0,75% i 0,90% heksagonalnego azotku boru (odpowiednio: $2,6 \cdot 10^{-5}$ i $3,41 \cdot 10^{-5} \text{ } \mu\text{m}^2 \cdot \text{N}^{-1}$), mogły być związane z aglomerowaniem nadmiaru nanocząstek na powierzchniach kul stalowych. Zastosowane przez autorów stężenia nanocząstek nie przekraczały jednak 0,90%. Trudno zatem zakładać ich nadmierne aglomerowanie już przy takiej zawartości.

Powierzchnię zużycia kul stalowych przeanalizowano za pomocą spektroskopii ramanowskiej i stwierdzono obecność azotku boru. Wyniki te potwierdziły, że cząstki heksagonalnego azotku boru wchodziły w kontakt z powierzchnią elementów pary ciernej, tworząc na niej warstwę ochronną, która odgrywała kluczową rolę w redukcji oporów tarcia oraz zmniejszeniu zużycia.



Rys. 1.17. Obrazy powierzchni smarów uzyskane z użyciem AFM: a) wykres fazowy struktury smaru plastycznego, b) struktura smaru z dodatkiem h-BN [143]

Po testach tribologicznych za pomocą techniki AFM przeprowadzono obserwacje struktury włókien smaru oraz rozkładu cząstek h-BN w smarze plastycznym (rys 1.17). Uznano, że cząstki smaru stałego wypełniały puste przestrzenie w strukturze smaru

plastycznego, wykazując jedynie niewielki wpływ na splątanie oraz charakterystykę przestrzenną włókien środka smarnego. Warto podkreślić, że były to pierwsze obrazy struktury smarów plastycznych z domieszką h-BN, które pojawiły się w literaturze tematu. Autorzy nie opisali jednak preparatyki próbki smaru do obrazowania za pomocą AFM. Nie jest zatem jasne czy próbka była podgrzewana, a taki zabieg, zgodnie z informacjami przedstawionymi w punkcie 1.1.3, mógł wpłynąć na strukturę smaru.

Autorzy pracy [34] opracowali smar plastyczny na bazie cytrynianu acetylotributyłu, zagęszczony octanomaślanem celulozy (CAB, Cellulose Acetate Butyrate). Jako dodatki zastosowali heksagonalny azotek boru o średnim rozmiarze cząstek 1,59 μm , grafit monokrystaliczny o średnim rozmiarze cząstek 2,04 μm oraz politetrafluoroetylen o średnim rozmiarze cząstek 0,53 μm . Dla każdego z dodatków przedstawili rozkłady rozmiarów cząstek. Stężenie cząstek stałych wynosiło 10%, 20% lub 30% masowych. Dodatki zostały wprowadzone do kompozycji zawierających 10% CAB.

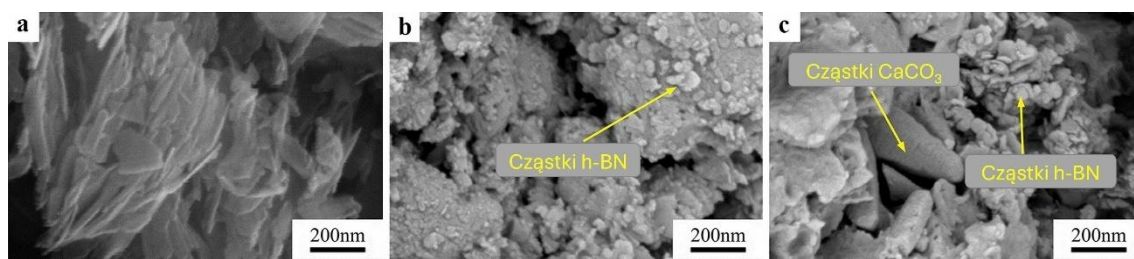
Badania właściwości tribologicznych smarów plastycznych przeprowadzono na triboteście UMT w styku kula–tarcza. W pomiarach zastosowano kulę o średnicy 6,35 mm wykonaną ze stali AISI 52100, która poruszała się z prędkością liniową 1,5 m/s po powierzchni stalowej tarczy, zakreślając okrąg o średnicy 35–55 mm. Obciążenie podczas testu wynosiło 30 N, co generowało początkowe naciski jednostkowe rzędu 1910 MPa. Test trwał 20 minut, a temperatura w czasie badania wynosiła 25°C.

Wartość współczynnika tarcia dla próbki bazowej wynosiła 0,145, natomiast współczynnika zużycia $6,18 \cdot 10^7$. Najlepsze rezultaty pod względem redukcji współczynnika tarcia (o 11%) oraz zużycia (o 70%) w porównaniu z próbką bazową uzyskano dla kompozycji zawierającej 10% PTFE. Poprawę właściwości tribologicznych smaru zawierającego heksagonalny azotek boru przypisano budowie krystalicznej tego materiału, umożliwiającej łatwy poślizg międzywarstwowy. Wartości współczynnika tarcia dla kolejnych stężeń h-BN wynosiły odpowiednio 0,165, 0,149, 0,143, a zużycia $6,80 \cdot 10^7$, $1,24 \cdot 10^7$, $4,33 \cdot 10^7$. Za najwłaściwszą uznano 20% domieszkę h-BN. Autorzy sugerowali, że najlepsze efekty uzyskane dla PTFE mogły być związane z mniejszym rozmiarem cząstek w porównaniu do heksagonalnego azotku boru i grafitu. Różnorodność granulacji tych materiałów nie dała zatem podstaw do jednoznacznego określenia wpływu rodzaju dodatku na właściwości tribologiczne smaru plastycznego.

W badaniach opisanych w artykule [147] oceniono zdolność pochłaniania i tłumienia drgań przez smary plastyczne stosowane w łożyskach tocznych. Autorzy

skupili się na wpływie nanocząstek heksagonalnego azotku boru o rozmiarze około 50 nm i węglanu wapnia (CaCO_3) o rozmiarze około 90 nm na właściwości smaru polimocznikowego. Porównanie właściwości dodatków, istotnych w kontekście procesu smarowania, ograniczono do średniego rozmiaru cząstek dodatku, ich twardości oraz obrazów uzyskanych z użyciem SEM. Do smaru polimocznikowego wprowadzono następujące masowe stężenia obu dodatków: 1% h-BN, 1% h-BN oraz 3% CaCO_3 , 1% h-BN oraz 5% CaCO_3 , 1% h-BN oraz 7% CaCO_3 . Próbkę te oznaczono kolejno jako BN1, BN1Ca3, BN1Ca5, BN1Ca7. Próbkę bazową otrzymała symbol PG.

Autorzy uznali, że po wprowadzeniu h-BN układ przestrzenny włókien środka zagęszczającego nie uległ zmianie (rys. 1.18), ponieważ cząstki smaru stałego były adsorbowane na powierzchniach włókien zagęszczacza. Obrazy SEM uzyskano po wyekstrahowaniu oleju bazowego ze smaru.

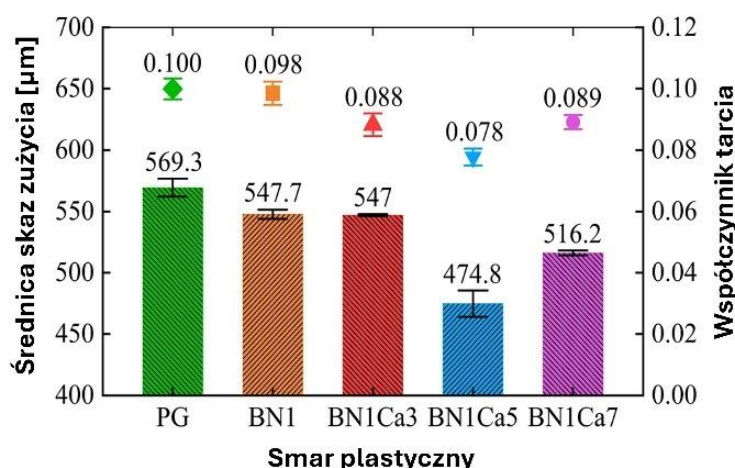


Rys. 1.18. Struktura zagęszczaczy smarów plastycznych (SEM): a) struktura włókien zagęszczacza polimocznikowego, b) smar polimocznikowy z dodatkiem h-BN, c) smar polimocznikowy z dodatkiem h-BN i CaCO_3 [147]

Badania tribologiczne wykonano na aparacie czterokulowym w warunkach stałego obciążenia wynoszącego 392 N, prędkości obrotowej 1200 rad/min, temperatury 75°C oraz czasu trwania testu wynoszącego 60 minut. Podczas badań zarejestrowano wartości współczynnika tarcia oraz dokonano ilościowej oceny zużycia kul stalowych. Wyniki eksperymentów przedstawiono na rysunku 1.19.

Stwierdzono, że nanocząstki poprawiły właściwości tribologiczne smaru bazowego, co było widoczne szczególnie w przypadku kompozycji zawierającej 1% heksagonalnego azotku boru i 5% węglanu wapnia. Średni współczynnik tarcia dla takiego smaru był o 22% mniejszy niż dla próbki bazowej, a średnia średnica śladów zużycia na kulach zmniejszyła się o 16,6% w porównaniu do smaru bez dodatków. Zastosowanie wyłącznie nanocząstek h-BN nie przyniosło równie korzystnych rezultatów. Autorzy zauważyli, że zagęszczacz smaru wykazywał blaszkowatą mikrostrukturę, podobną do struktury cząstek h-BN. W związku z tym uznano, że dodatek h-BN nie miał istotnego wpływu na proces tarcia. Zabrakło jednak podstaw do takiego

stwierdzenia. Odmienne mikrostrukturę posiadały z kolei cząstki węgla wapnia, co zdaniem autorów umożliwiło ich synergiczne działanie z cząstkami h-BN, skutkujące poprawą właściwości tribologicznych smaru polimocznikowego. Odnotowano również, że zbyt duże stężenie węgla wapnia (7%) prowadziło do ograniczenia ruchliwości nanocząstek w strefie tarcia oraz koncentracji naprężeń, co w konsekwencji zwiększało opory tarcia. Cząstki, których ruch był ograniczony mogły blokować dopływ środka smarnego, powodując tym samym niedostateczne smarowanie w układzie ciernym.



Rys. 1.19. Wyniki badań na aparacie czterokulowym przedstawione w [147]

Na podstawie analiz śladów zużycia przeprowadzonych za pomocą mikroskopii świetlnej i skaningowej mikroskopii elektronowej autorzy stwierdzili, że zastosowanie smaru zawierającego 1% h-BN przyczyniło się do poprawy stanu powierzchni tarcia. Charakteryzowała się ona brakiem wżerów, które były obecne na powierzchni smarowanej próbką bazową. Na zużytej powierzchni kuli stalowej smarowanej tą kompozycją wykryto nanocząstki heksagonalnego azotku boru, wpływające na zmniejszenie zużycia. Najlepszy stan powierzchni zarejestrowano dla próbki BN1Ca5. Wówczas niewielka ilość boru i większa ilość wapnia osadzała się na zużytej powierzchni, inicjując mechanizmy przeciwzużyciowe.

W drugiej części pracy opisano badania wibracyjne łożysk tocznych przy obciążeniu 70 N i prędkości 1800 obr·min⁻¹. Stwierdzono, że w zakresie wysokich częstotliwości istotną redukcję drgań osiągnięto dzięki dodaniu do smaru nanocząstek h-BN i węgla wapnia, co wynikało z ich synergicznego działania. Nanocząstki h-BN poprawiały tłumienie drgań, a węgiel wapnia wspomagał regenerację powierzchni.

W pracy [37] określono wpływ dwusiarczku wolframu (WS₂) i heksagonalnego azotku boru na charakterystyki tribologiczne smaru litowego. Rozmiar cząstek obu

dotatków wynosił 50 nm. Zostały one wprowadzane do smaru bazowego w stężeniach masowych 0,25%, 0,5%, 1%, 2% oraz 3%. Poza rozmiarem cząstek w tym artykule zaprezentowano ich obrazy zarejestrowane z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego oraz podano informacje o ich gęstości. Ponownie zatem porównanie właściwości fizykochemicznych analizowanych dodatków było ograniczone.

Badania tribologiczne przeprowadzono na aparacie czterokulowym. Obejmowały one oznaczenie właściwości tribologicznych smaru w warunkach ekstremalnych nacisków w oparciu o normę SH/T 0202-92 [127] oraz pomiar odporności smaru na zużycie zgodnie z SH/T 0204-92 [128]. Warto doprecyzować, że te chińskie normy stanowiły adaptację innych procedur, odpowiednio: ASTM D2596 w wersji z roku 1982 i ASTM D2266 w wersji z roku 1967.

Okazało się, że zastosowane nanododatki miały istotny wpływ na poprawę właściwości tribologicznych smaru litowego. Dwusiarczkwolframu przypisano lepsze działanie przeciwtarciowe, związane ze zmniejszeniem współczynnika tarcia w układzie ciernym. Z kolei zastosowanie heksagonalnego azotku boru okazało się skuteczniejszym rozwiązaniem w aspekcie przeciwsużyciowym. W porównaniu do smaru bazowego, kompozycja zawierająca 0,5% WS_2 umożliwiła osiągnięcie o 12,7% mniejszych wartości współczynnika tarcia i o 10,5% mniejszej średnicy skaz zużycia powstałych na kulach testowych. W przypadku heksagonalnego azotku boru użytego w ilości 0,25% wartość współczynnika tarcia zmniejszyła się o 4,2%, natomiast w przypadku ilości 0,5% osiągnięto redukcję zużycia o 22,1%. Dodatkowo, wartości największego obciążenia niezacierającego zwiększały się wraz ze stężeniem dodatków.

Autorzy stwierdzili, że małe stężenia nanododatków nie były wystarczające do osiągnięcia warunków skutecznie poprawiających smarowanie, natomiast przy większych stężeniach mogło dochodzić do aglomerowania cząstek. Mogły one łączyć się w większe skupiska przypominające ziarna ściernie, przez co traciły korzystne cechy nanocząstek. Zgodnie z opinią autorów, większe wartości współczynnika tarcia uzyskane dla smarów z h-BN mogły wynikać z powstawania większej liczby defektów w strukturze kryształów h-BN oraz różnic w gęstości i twardości obu dodatków. Przy takim samym stężeniu masowym, z uwagi na mniejszą gęstość i większą objętość, nanododatek h-BN tworzył grubszy film adsorpcyjny na powierzchni tarcia. Z kolei większa twardość heksagonalnego azotku boru mogła przyczyniać się do lepszej ochrony przeciwsużyciowej powierzchni.

W oparciu o obrazowanie skaz zużycia za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego, dostrzeżono skuteczne działanie obu nanododatków, objawiające się lepszym stanem powierzchni tarcia niż w przypadku smaru bazowego. W szczególności zauważono mniejszą chropowatość w miejscach zużycia oraz naprawę zużytych obszarów powierzchni. Dodatki mogły z łatwością tworzyć fizyczny film adsorpcyjny na powierzchni tarcia ze względu na małe rozmiary cząstek, co potwierdzono metodą XPS. W przypadku h-BN poprawę właściwości tribologicznych smaru bazowego przypisano głównie tworzeniu się filmu tlenkowego B_2O_3 , wytworzonego przez utlenianie boru podczas reakcji z powierzchnią tarcia.

Badania dotyczące wpływu granulacji heksagonalnego azotku boru na właściwości smarów plastycznych opisali w czasopiśmie *Tribology Letters* naukowcy z Indii [71]. Ta opublikowana w 2023 roku praca była pierwszą, w której bezpośrednio porównano nanocząstki i mikrocząstki heksagonalnego azotku boru. Opracowano smar litowy, do którego wprowadzono trzy rodzaje cząstek heksagonalnego azotku boru: o zakresie rozmiarów 60–100 nm i średnim rozmiarze 70 nm (próbka oznaczona jako G_{hn4}), o zakresie rozmiarów 460–550 nm i średnim rozmiarze 500 nm (próbka oznaczona jako G_{hs4}), oraz o zakresie rozmiarów 4,5–5,5 μm i średnim rozmiarze 5 μm (próbka oznaczona jako G_{hb4}). Brak informacji dotyczących metody pomiaru rozmiarów cząstek sugerował, że przedstawione dane mogły pochodzić od producenta (MK IMPEX, Kanada). Stężenie każdego z dodatków wynosiło 4% masowych. Poza wymienionymi danymi dotyczącymi rozmiaru cząstek w pracy zamieszczono jedynie ich obrazy, pochodzące z różnych mikroskopów. Takie ograniczone informacje należy uznać za istotny mankament pracy, która dotyczyła porównania nanocząstek i mikrocząstek.

Właściwości przeciwwużyciowe smarów plastycznych zbadano na aparacie czterokulowym. W pierwszym etapie przeprowadzono testy przy obciążeniach 392 N i 588 N oraz przy prędkości obrotowej górnej kuli 1200 obr·min⁻¹, trwające 60 minut. Następnie oznaczono obciążenie zespawania, wykonując 10-sekundowe testy przy prędkości obrotowej 1760 ± 60 obr·min⁻¹ i kolejno zadawanym obciążeniu, zgodnie z ASTM D2596. Właściwości przeciwtarciowe smarów przeanalizowano na podstawie testów przeprowadzonych na tribotesterze UMT w skojarzeniu kula–płaszczyzna pracującym w następujących warunkach: obciążenie – 200 N, częstotliwość – 50 Hz, amplituda ruchu – 1 mm, temperatura pracy – 80°C, czas testu – 60 min, droga tarcia – 180 m, naciski jednostkowe – 590 MPa, średnia prędkość ruchu – 3000 mm/s.

Kula miała średnicę 9,525 mm i podobnie jak płytka była wykonana ze stali. Nie oceniono przy tym zużycia elementów pary ciernej urządzenia UMT.

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań (tabela 1.6) autorzy donieśli o rosnącej skuteczności tribologicznego oddziaływania h-BN wraz ze zmniejszaniem rozmiarów cząstek dodatku.

Tabela 1.6. Wyniki badań tribologicznych zamieszczone w [71]

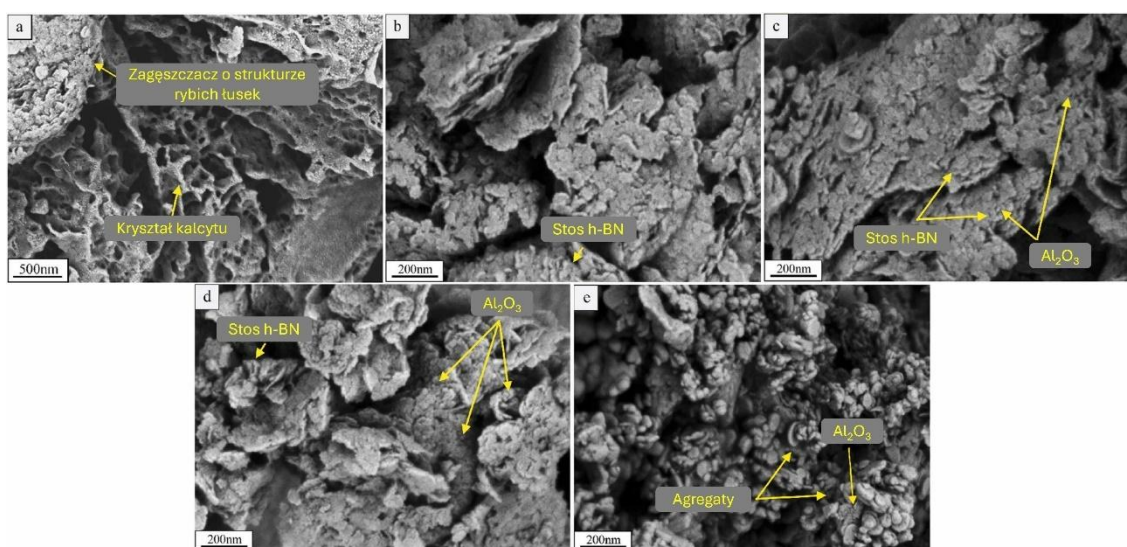
Próbka	Obciążenie zespawania [N]	Średnica skaz przy 392 N [mm]	Średnica skaz przy 588 N [mm]	Współczynnik tarcia
G ₀	980	1,3385	2,0477	0,0936
G _{hb4}	1078	0,6559	0,9829	0,0843
G _{hs4}	1078	0,5488	0,9624	0,0362
G _{hn4}	1235	0,5354	0,8395	0,0178

W oparciu o uzyskane widmo Ramana stwierdzono, że w czasie testu tribologicznego na powierzchni kuli powstawała warstwa ochronna utworzona przez nanocząstki heksagonalnego azotku boru, odpowiedzialna za zwiększoną skuteczność smaru w warunkach ekstremalnych nacisków. Także mikrografie wykonane techniką skaningowej mikroskopii elektronowej z emisją polową oraz analizy rentgenowskiej z dyspersją energii potwierdziły skuteczne działanie heksagonalnego azotku boru i jego rolę w tworzeniu filmu smarnego. Zużyta powierzchnia smarowana smarem litowym była najbardziej chropowata, natomiast powierzchnia smarowana próbką G_{hn4} była najgładsza. Mapy punktowe potwierdzające obecność boru i azotu na powierzchni tarcia smarowanej kompozycją G_{hn4} wskazywały na najgęstsze rozłożenie punktów oznaczających te pierwiastki. Zdaniem naukowców oznaczało to bardziej spójny i korzystny proces tworzenia filmu smarnego przez smar z nanocząstkami heksagonalnego azotku boru. Lepszy stan topografii podłoża smarowanego kompozycją z nanododatkiem był związany z łatwiejszym penetrowaniem strefy kontaktu przez cząstki o mniejszych rozmiarach. Wskazane mechanizmy sprawiły, że smary zawierające heksagonalny azotek boru wykazywały lepsze właściwości przeciwzużyciowe oraz przeciwzatarciowe w stosunku do bazowego smaru litowego.

W publikacji [146] naukowcy z Chin i Nowej Zelandii rozważali efekt synergii dodawanych do smaru plastycznego nanocząstek tlenku glinu (Al₂O₃) i heksagonalnego azotku boru w kontekście działania łożysk w warunkach ograniczonego smarowania (LLS, limited lubricant supply). Smar bazowy był kompleksowym smarem zagęszczanym sulfonianem wapnia (CSCG, calcium sulfonate complex grease),

opracowanym w oparciu o syntetyczny olej polialfaolefinowy. Charakterystyka nanocząstek obejmowała ich rozmiar, gęstość, temperaturę topnienia, twardość oraz przewodność cieplną. Cząstki tlenku glinu miały rozmiary w zakresie 10–15 nm, natomiast cząstki heksagonalnego azotku boru były mniejsze niż 100 nm. Przygotowano kompozycje zawierające łącznie 1% nanododatków w następujących wariantach: 1% h-BN (BN 100), 0,75% h-BN + 0,25% tlenku glinu (BN75AL25), 0,5% h-BN + 0,5% tlenku glinu (BN50AL50), 0,25% h-BN + 0,75% tlenku glinu (BN25AL75).

W pracy przedstawiono analizę struktury zagęszczaczy smarów plastycznych (rys. 1.20). Badacze usunęli ze smarów fazę olejową, a uzyskany ekstrakt poddali rozdrobnieniu. Nie jest jednak jasne, w jakim stopniu proces rozdrobnienia wpłynął na struktury przedstawione na mikroobrazach. Zaobserwowano, że cząstki h-BN przylegały do powierzchni włókien środka zagęszczającego. Małe ilości tlenku glinu nie wpływały istotnie na morfologię zagęszczacza. Jednak przy wyższych stężeniach dochodziło do aglomeracji zarówno cząstek h-BN, jak i Al_2O_3 , która mogła zaburzać jednorodność struktury zagęszczacza.



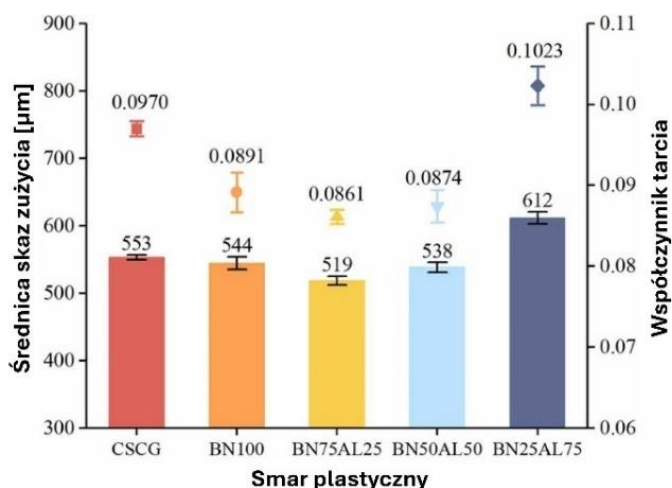
Rys. 1.20. Struktura zagęszczaczy smarów plastycznych z dodatkami (SEM):

a) CSCG, b) BN100, c) BN75AL25, d) BN50AL50, e) BN25AL75 [146]

Właściwości tribologiczne smarów zbadano za pomocą aparatu czterokulowego oraz testów wibracyjnych łożysk. Testy na aparacie czterokulowym, przeprowadzono przy prędkości $1200 \text{ obr} \cdot \text{min}^{-1}$, w temperaturze 75°C , pod obciążeniem 392 N, a ich czas trwania wynosił 60 minut. W badaniach wibracyjnych zastosowano prędkość wrzeciona napędowego wynoszącą $1800 \text{ obr} \cdot \text{min}^{-1}$ oraz obciążenie osiowe o wartości 70 N. Właściwości smarów plastycznych oceniano na podstawie sygnałów drgań łożysk

w trzech pasmach częstotliwości: niskiej (50–300 Hz), średniej (300–1800 Hz) i wysokiej (1800–10 000 Hz).

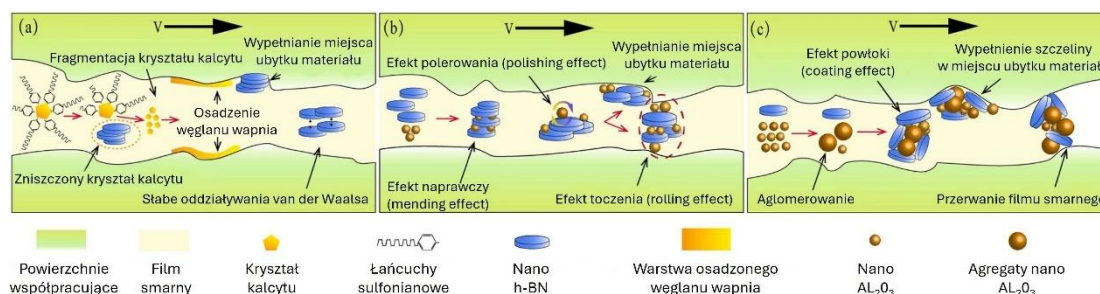
Najmniejszą wartość średniego współczynnika tarcia równą 0,0861 uzyskano dla kompozycji zawierającej 0,75% heksagonalnego azotku boru i 0,25% tlenku glinu (rys. 1.21). Oceniając wyniki zużycia kul (rys. 1.21) autorzy dostrzegli, że zastosowanie nanododatków wpłynęło na poprawę właściwości przeciwzużyciowych smaru plastycznego. Powierzchnia smarowana kompozycją bez dodatków wykazywała liczne wżery oraz głębokie i szerokie rowki. Zdyspergowanie w smarze 1% h-BN przyczyniło się do poprawy stanu powierzchni – nie zaobserwowano rozległych odprysków ani wżerów, lecz jedynie kilka wąskich rowków. Przy wprowadzeniu do smaru mieszaniny nanododatków składającej się z 0,25% h-BN i 0,5% tlenku glinu odnotowano dalszą poprawę stanu powierzchni, co przypisano synergicznemu oddziaływaniu obu związków.



Rys. 1.21. Wyniki badań tribologicznych zamieszczone w [146]

Autorzy stwierdzili, że heksagonalny azotek boru zdyspergowany w smarze plastycznym w stężeniu 1% wpływał na zmniejszenie oporów tarcia w węźle aparatu czterokulowego. Mógł także wypełniać wgłębienia powstałe na zużytej powierzchni, sprawiając, że stała się ona gładsza. Zdaniem naukowców, takie stężenie h-BN nasilało jednak efekt niszczenia struktury zagęszczacza smaru. W przypadku smarów zawierających 0,25% h-BN i 0,5% tlenku glinu, stwierdzono możliwe efekty mikropolerowania powierzchni oraz efekt łożyska kulkowego, wynikający ze sferycznego kształtu cząstek Al_2O_3 . Dla kompozycji z zawartością 0,25% h-BN i 0,75% tlenku glinu zasugerowano możliwość aglomerowania cząstek, skutkującego intensyfikacją oporów tarcia i blokadą dopływu smaru do strefy tarcia. Schematyczne ujęcie zaproponowanych efektów oddziaływania nanocząstek heksagonalnego azotku

boru i tlenku glinu zawartych w smarze plastycznym przedstawiono na rysunku 1.22. Większość z zaproponowanych efektów działania h-BN wydawała się słuszną. Wątpliwości budził ponownie efekt toczenia, który zdaniem autorów był związany z synergicznym działaniem płytkowych cząstek h-BN i sferycznych cząstek tlenku glinu.



Rys. 1.22. Mechanizmy smarowania zaproponowane w [146]:

a) BN100, b) BN75AL25 i BN50AL50, c) BN25AL75

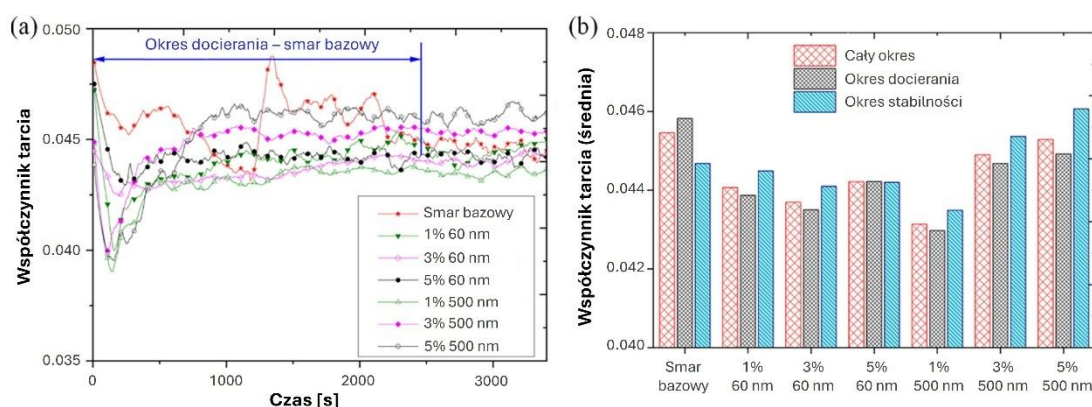
Testy drgań łożysk wykazały, że dodatek 1% h-BN do smaru zmniejszył vibrację o 12,6%, 9,5% i 6,5% dla wysokiej, średniej i niskiej częstotliwości. Nanocząstki pochłaniały energię drgań i ułatwiały dostarczanie smaru do strefy tarcia. Najlepszą redukcję vibracji osiągnięto dla kompozycji z 0,75% h-BN i 0,25% Al_2O_3 , co zdaniem autorów potwierdziło ich synergiczne działanie.

Najnowsza publikacja [21], którą przeanalizowano podczas przygotowania rozprawy, ukazała się w kwietniu 2023 roku. Dotyczyła dwóch rodzajów heksagonalnego azotku boru, o średnim rozmiarze cząstek 60 nm i 500 nm, które zdyspergowano w litowym smarze plastycznym w stężeniach 1%, 3%, 5%. W ramach charakterystyki dodatków zaprezentowano obrazy cząstek wykonane z użyciem SEM oraz widma uzyskane metodą spektroskopii Ramana. Badania zrealizowano na tribotesterze z parą cierną kula–tarcza (stal GCr15–stal 20CrMo). Obciążenie układu wynosiło 120 N, prędkość 5 m/min, a czas trwania testu 60 min.

Autorzy zauważyli, że przy smarowaniu kompozycją bazową okres docierania (rys. 1.23 a) był dłuższy niż w przypadku zastosowania kompozycji z domieszką heksagonalnego azotku boru. Średnie wartości współczynnika tarcia z całego zakresu badania (rys. 1.23 b) uzyskane dla smarów z dodatkiem także były mniejsze. Najmniejszą wartość każdego ze współczynników uzyskano dla smaru litowego zawierającego 1% cząstek heksagonalnego azotku boru o średnim rozmiarze 500 nm.

Przy smarowaniu kompozycją bazową średnia średnica śladu zużycia wynosiła 447,74 μm , a powierzchnia śladu cechowała się obecnością głębokich rowków.

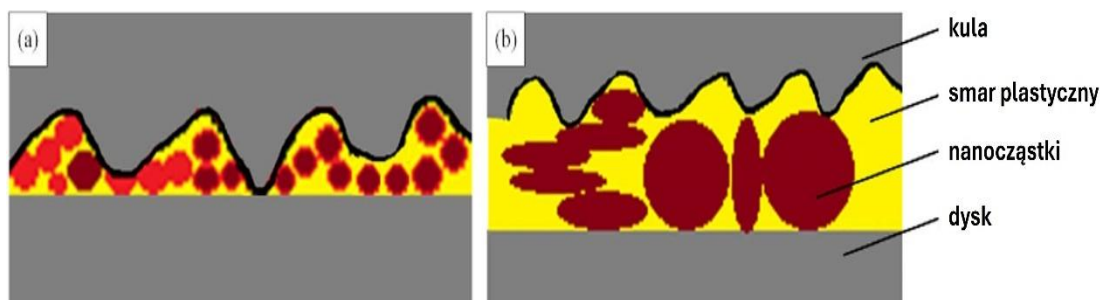
Przy smarowaniu kompozycjami z dodatkiem h-BN zużycie zmniejszyło się, a na powierzchni śladów nie występowały tak głębokie rowki. Lepsze właściwości przeciwzużyciowe przypisano smarom z dodatkiem cząstek h-BN o rozmiarze 60 nm. Najmniejszą średnią średnicę śladu zużycia, równą 347,7 μm , uzyskano przy stężeniu tych cząstek wynoszącym 3%. Ślady zużycia zbadano za pomocą spektroskopii Ramana. Stwierdzono obecność charakterystycznych pików odpowiadających heksagonalnemu azotkowi boru i kwasowi borowemu (H_3BO_3). Zdaniem autorów obecność cząstek h-BN w smarze, a tym samym w strefie tarcia, przyczyniła się do powstania kwasu borowego o warstwowej strukturze krystalicznej. Współdziałaniu kwasu borowego i cząstek h-BN przypisano efekt zmniejszenia oporów tarcia i ograniczenia zużycia w porównaniu do kompozycji bazowej.



Rys. 1.23. Wyniki badań tribologicznych przedstawione w [21]: a) zmiany wartości współczynnika tarcia w czasie, b) średnie wartości współczynnika tarcia

W oparciu o badania chropowatości powierzchni po procesie tarcia zaproponowano schematyczny model działania h-BN przedstawiony na rysunku 1.24. Chropowatość kuli przed testem wynosiła 0,14 μm , natomiast po teście tribologicznym z udziałem smarów zawierających 3% cząstek h-BN o rozmiarach 60 nm i 500 nm, wynosiła odpowiednio 0,23 μm oraz 0,19 μm . Oznaczało to, że cząstki o rozmiarze 60 nm były znacznie mniejsze niż chropowatość powierzchni. Mogły zatem skutecznie wnikać w doliny na powierzchni kuli, tworząc w ten sposób warstwę ochronną (rys. 1.24 a). Niektóre obszary nie były jednak zabezpieczone przez nanocząstki, dlatego dochodziło do lokalnego kontaktu powierzchni trących. Autorzy wskazali, że takie cząstki, rozmieszczone w strefie tarcia, wykazywały efekt toczenia. Przy nadmiernym stężeniu mogły jednak zachowywać się jak ziarna ściernie. Cząstki o rozmiarach 500 nm działały w inny sposób – mogły zapobiegać natychmiastowemu kontaktowi wierzchołków nierówności powierzchni, co inicjowało efekt polerowania (rys. 1.24 b).

Przypisanie efektu toczenia cząstkom o rozmiarze 60 nm wydaje się jednak dyskusyjne. Taki efekt jest możliwy do uzyskania, gdy cząstki mają sferyczny kształt. Cząstki h-BN, przedstawione w tym artykule na obrazach SEM, cechowały się jednak strukturą płytkową. W przytoczonym modelu nie uwzględniono również chropowatości tarczy, która mogła determinować interakcje zachodzące w strefie tarcia z udziałem cząstek heksagonalnego azotku boru. Niemniej jednak, nie można całkowicie wykluczyć lokalnej rotacji tych cząstek pod wpływem ścinania.



Rys. 1.24. Model działania cząstek h-BN zaproponowany w [21]: a) cząstki o rozmiarze 60 nm, b) cząstki o rozmiarze 500 nm

Na zakończenie przeglądu stanu zagadnienia warto wspomnieć, że w 2022 roku ukazała się publikacja naukowców z Malezji [1], w której zaproponowano opracowanie smaru plastycznego na bazie niejadalnych olejów ekstrahowanych z neemu, jatrofy i rącznika pospolitego. Środkiem zagęszczającym był воск pszczeli, a dodatkiem nanocząstki heksagonalnego azotku boru. Wyniki badań przytoczone w tej publikacji, zdaniem autora rozprawy, nie umożliwiają jednoznacznej oceny wpływu heksagonalnego azotku boru na właściwości tribologiczne tych smarów, z uwagi na różne stężenia środków zagęszczających oraz ich niejednorodność w poszczególnych kompozycjach.

1.4.3. Inne właściwości użytkowe smarów plastycznych z dodatkiem heksagonalnego azotku boru

Temperaturę kroplenia oraz konsystencję smarów plastycznych zawierających heksagonalny azotek boru określono po raz pierwszy w pracy [60]. Do smaru litowego wprowadzono mikrocząstki h-BN w stężeniach masowych 3%, 5% i 10%, które były analogiczne do stosowanych w badaniach tribologicznych opisanych w pracach [63–65]. W oparciu o wyniki badań, przedstawione w tabeli 1.7 uznano, że domieszka h-BN nie miała negatywnego wpływu na właściwości reologiczne bazowego smaru plastycznego. Niemniej jednak, zabrakło komentarza wyjaśniającego zaobserwowaną

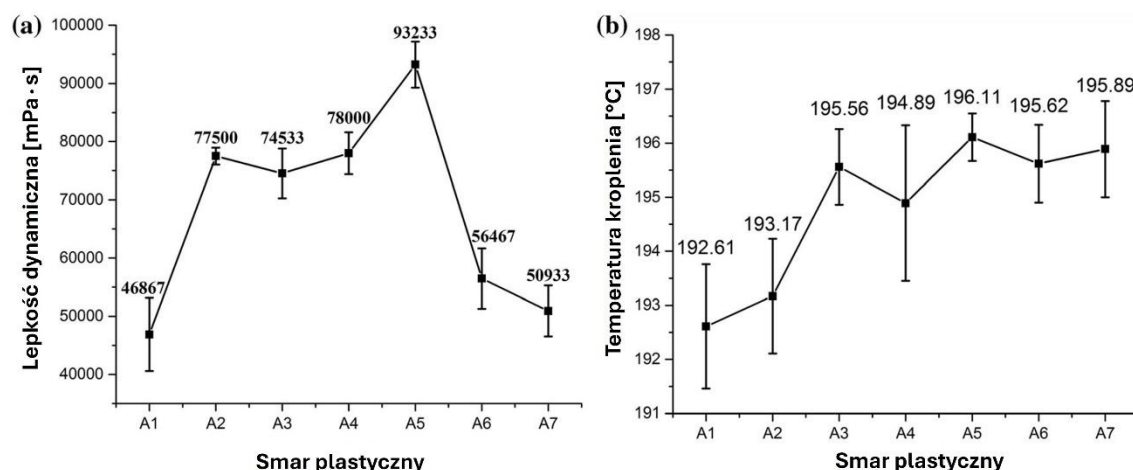
tendencję zmian obu parametrów. Mogło to wynikać z niedostatecznych informacji na temat właściwości fizykochemicznych h-BN.

Tabela 1.7. Temperatura kroplenia i penetracja smarów plastycznych badanych w [63]

Smar plastyczny	Temperatura kroplenia [°C]	Penetracja [10^{-1} mm]
Bazowy smar litowy	206	322
Smar litowy + 3% h-BN	203	317
Smar litowy + 5% h-BN	201	315
Smar litowy + 10% h-BN	204	320

Podobną tendencję dotyczącą zmiany konsystencji smarów plastycznych oraz odwrotną tendencję w zakresie zmiany temperatury kroplenia odnotowano w pracach [37, 145]. W tych publikacjach również nie podjęto próby szczegółowego wyjaśnienia wyników badań, odniesionego do właściwości fizykochemicznych heksagonalnego azotku boru.

Badaniami nanocząstek heksagonalnego azotku boru zajęto się w artykule [143]. Wyniki pomiarów lepkości dynamicznej oraz temperatury kroplenia przedstawiono na rysunku 1.25. Metodyka pomiaru lepkości została jednak ograniczona wyłącznie do podania nazwy urządzenia, dlatego nie wiadomo w jakich warunkach została ona określona. Dodatkowo, jako jednostkę lepkości dynamicznej podano „Pa/s”, podczas gdy właściwą jednostką powinny być raczej mPa·s.



Rys. 1.25. Wyniki badań przedstawione w [143]: a) lepkość dynamiczna, b) temperatura kroplenia

Próbka A1 oznaczała bazowy smar litowy, natomiast próbki od A2 do A7 zawierały heksagonalny azotek boru w kolejnych stężeniach: 0,15%, 0,30%, 0,45%, 0,60%, 0,75% i 0,90%. Największą wartość lepkości dynamicznej i temperatury kroplenia uzyskano dla smaru z domieszką h-BN wynoszącą 0,60%. W wyjaśnieniu

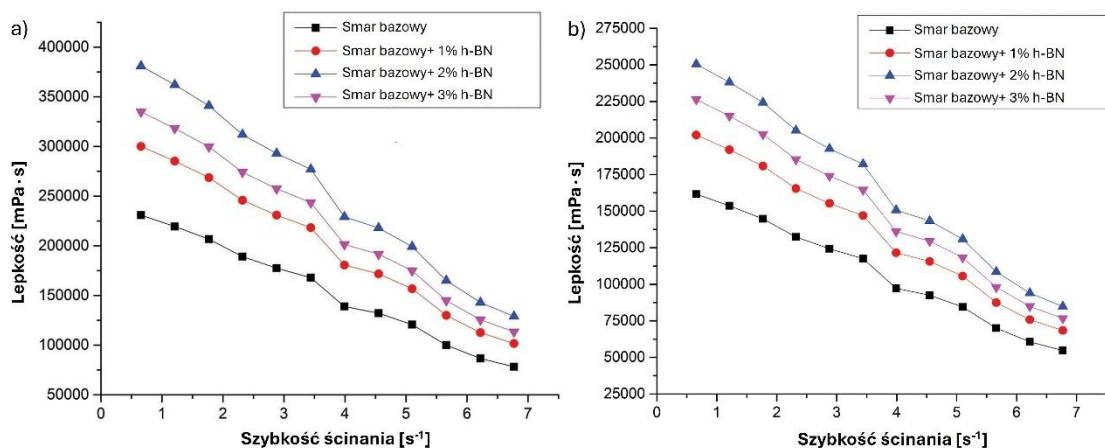
wpływu h-BN na oceniane parametry poza wpływem stężenia zwrócono uwagę na porowatość cząstek smaru stałego. Przypuszczano, że nanocząstki o dużej powierzchni właściwej ($19,4735 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) i rozwiniętej strukturze porowatej (z dominującymi mezoporami o rozmiarach 2–5 nm) łatwo łączyły się z cząstkami smaru litowego. W związku z tym, związanie smaru uległo poprawie, co sprawiło, że jego skraplanie w warunkach wysokiej temperatury stało się trudniejsze. Zaobserwowany wzrost lepkości dynamicznej smaru dla odpowiednio dobranych stężeń dodatku sugerował, że h-BN mógł umocnić konsystencję smaru.

Poza badaniami temperatury kroplenia, konsystencji i lepkości dynamicznej, w literaturze światowej rozważano wpływ h-BN na właściwości reologiczne smarów plastycznych w zakresie małych odkształceń, które oceniano w oparciu o testy przemieszczania amplitudy.

Bhat i Charoo w 2021 roku opublikowali w pracy [18] analizę właściwości reologicznych smaru plastycznego otrzymanego w wyniku dyspersji stearynianu litu w oleju sezamowym, zawierającego nanocząstki heksagonalnego azotku boru. Właściwości smaru oceniano przy różnych stężeniach masowych dodatku (1%, 2%, 3%). W zakresie właściwości fizykochemicznych cząstek h-BN przedstawiono jedynie wynik badania metodą dyfrakcji rentgenowskiej.

Pomiary lepkości smaru przeprowadzono na reometrze z układem płytka–płytką w temperaturach 30°C oraz 60°C przy szybkości ścinania w zakresie od 0,65 do 6,7 s⁻¹. Testy przemieszczania amplitudy wykonano przy częstotliwości 10 rad/s.

Oceniono wpływ nanocząstek h-BN na właściwości reologiczne smaru zawierającego 10% środka zagęszczającego. Ich zastosowanie wiązało się ze wzrostem lepkości smaru bazowego (rys. 1.26). Najlepsze efekty uzyskano przy stężeniu nanocząstek h-BN wynoszącym 2%. Autorzy przypuszczali, że wprowadzenie cząstek stałych do smaru spowodowało wzmocnienie jego mikrostruktury, związane z osadzeniem tych cząstek między włóknami stearynianu litu. Wraz ze wzrostem temperatury lepkość smarów malała, niezależnie od stężenia dodatku. Przypuszczano, że wzrost temperatury wiązał się ze zmniejszeniem siły oddziaływań między włóknami środka zagęszczającego, co skutkowało osłabieniem mikrostruktury smaru.



Rys. 1.26. Zmiany lepkości smarów plastycznych w funkcji szybkości ścinania:

a) w temperaturze 30°C b) w temperaturze 60°C [18]

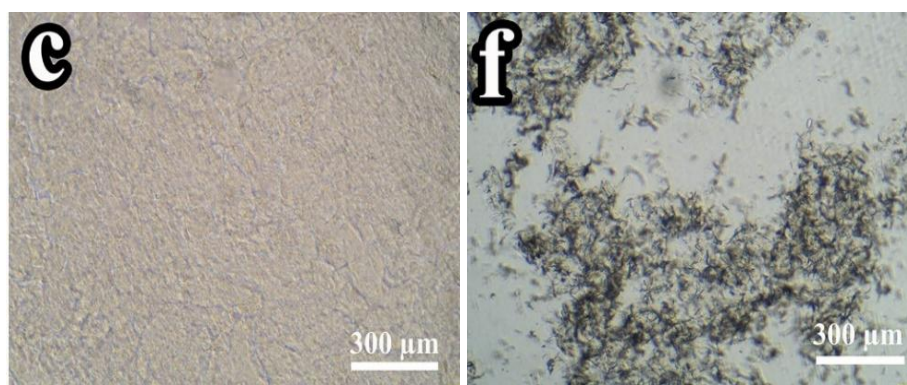
Tabela 1.8. Parametry reologiczne smarów plastycznych badanych w [18]

Właściwość		Smar bazowy	Smar bazowy + 1% h-BN	Smar bazowy + 2% h-BN	Smar bazowy + 3% h-BN
Granica plastyczności [Pa]		470	505	610	575
W obszarze LVE	Moduł zachowawczy [Pa]	42913	54987	96782	78764
	Moduł stratności [Pa]	8122	9447	14400	13271
	Współczynnik strat	0,189	0,171	0,148	0,168
	Moduł zespolony [Pa]	43674,84	55792,6	97847,40	79874,195
Poza obszarem LVE	Moduł zachowawczy [Pa]	206	260	325	306
	Moduł stratności [Pa]	350	473	594	534
	Współczynnik strat	1,69	1,81	1,82	1,74
	Moduł zespolony [Pa]	406,12	539,74	667,09	615,46

Wraz z dodaniem cząstek stałych do smaru bazowego wartości modułu zachowawczego oraz stratności wzrosły (tabela 1.8) Na tej podstawie uznano, że cząstki heksagonalnego azotku boru powodowały wzrost odporności smaru na odkształcenia. Potwierdzeniem tego były większe wartości modułu zespolonego uzyskane dla smarów z domieszką h-BN względem próbki bazowej. Wprowadzenie do smaru cząstek stałych spowodowało również wzrost granicy plastyczności smaru (tabela 1.8). Najlepsze właściwości reologiczne odnotowano dla smaru plastycznego z zawartością 2% h-BN. Należy dodać, że praca [18] nie została uzupełniona obrazowaniem mikrostruktury smarów plastycznych. Takie badania mogłyby potwierdzić przypuszczenia badaczy i rozwinąć ich analizę.

Druga praca [34] opisująca właściwości reologiczne smarów plastycznych z domieszką h-BN oceniane w oparciu o testy przemieszczania amplitudy, została opublikowana w 2021 roku, kilka miesięcy po artykule autorów z Indii [18]. Badania wykonano na reometrze z układem stożek–płyta. Autorzy opracowali smar plastyczny na bazie cytrynianu acetylotributyli, który zagęścili octanomaślanem celulozy (CAB). Jako dodatek zastosowali między innymi heksagonalny azotek boru o średnim rozmiarze cząstek wynoszącym $1,59\ \mu\text{m}$. Stężenie cząstek stałych wynosiło 10%, 20% lub 30% masowych. W oparciu o wyniki badań dotyczące doboru odpowiedniego stężenia środka zagęszczającego, zdecydowano, że smary stałe wprowadzono do kompozycji zawierających 10% CAB.

Na podstawie obserwacji struktury smarów plastycznych za pomocą mikroskopu optycznego (rys. 1.27) stwierdzono, że cząstki heksagonalnego azotku boru zdyspergowane w smarze bazowym miały tendencję do aglomerowania i tworzenia większych struktur przestrzennych. Zdaniem autora rozprawy było to związane z dużymi stężeniami dodatków, wynoszącymi od 10% do 30%, które były rzadko spotykane w badaniach naukowych opisanych w tym i poprzednim punkcie. Ponadto, naukowcy mogli rozszerzyć badania o obserwację struktury smarów plastycznych przy użyciu innych technik mikroskopowych, takich jak skaningowa mikroskopia elektronowa. Uzyskaliby wówczas obrazy umożliwiające dokładniejszą identyfikację sposobu ułożenia cząstek smarów stałych w strukturze smaru plastycznego.

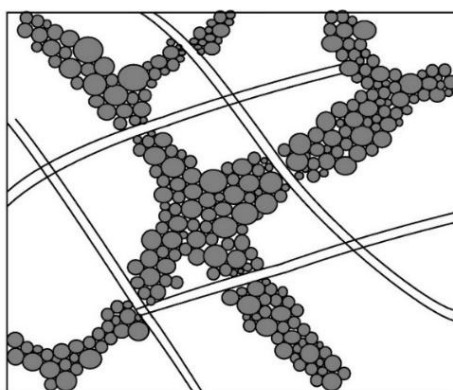


Rys. 1.27. Mikrofotografie smarów przedstawione w [34]:
c – smar plastyczny zawierający 10% CAB, f – smar z h-BN

Wyniki badań reologicznych doprowadziły badaczy do konkluzji, że cząstki stałe wpływały na właściwości reologiczne wytworzonej kompozycji. Cząstki h-BN, zdyspergowane w smarze, przyczyniły się do wzrostu jego granicy plastyczności. Po dodaniu 10% h-BN do smaru bazowego, wzrosły wartości modułu zachowawczego

oraz modułu stratności, a układ nadal wykazywał właściwości lepkosprężyste. Zastosowanie większych stężeń tego dodatku (20% lub 30%) pozwoliło na uzyskanie bardzo zbliżonych wartości modułu zachowawczego i stratności.

Zdaniem autorów, cząstki heksagonalnego azotku boru osadzały się w istniejącej strukturze wytworzonej przez zagęszczacz, z zastrzeżeniem tego faktu dla stężenia 10% h-BN. Przy większych stężeniach dodatku, część jego cząstek prawdopodobnie była rozproszona w strukturze smaru plastycznego. W oparciu o wyniki badań właściwości reologicznych oraz obrazowania za pomocą mikroskopu optycznego zasugerowano, że cząstki h-BN były osadzone w istniejącej strukturze smaru plastycznego (rys. 1.28), integrując się z siecią utworzoną w procesie zagęszczania. Zabrakło jednak jednoznacznych dowodów potwierdzających to przypuszczenie.



Rys. 1.28. Schemat struktury sieci utworzonej przez zaglomerowane cząstki stałe które integrują się z istniejącą siecią żelową zaproponowany w [34]

Jedyną publikacją, w której rozważono wpływ granulacji heksagonalnego azotku boru na inne niż tribologiczne właściwości smarów plastyczny, była praca opublikowana w 2023 roku [71]. Jej autorzy opisali badania temperatury kroplenia oraz penetracji smarów plastycznych. Wyniki tych badań przedstawiono w tabeli 1.9.

Tabela 1.9. Temperatura kroplenia i penetracja smarów plastycznych badanych w [71]

Oznaczenie próbki	Średni rozmiar cząstek h-BN	Temperatura kroplenia [°C]	Penetracja bez ugniatania [mm]	Penetracja po ugniataniu [mm]
G ₀ (smar bazowy)	-	208	41,0	40,5
G _{hb4}	5 μm	215	40,7	40,4
G _{hs4}	500 nm	216	40,4	40,1
G _{hn4}	70 nm	220	39,9	40,0

Wraz ze zmniejszaniem rozmiarów cząstek odnotowano zmniejszenie wartości penetracji, zarówno bez ugniatania jak i po ugniataniu. Uwagę zwracał fakt, że wartości penetracji po ugniataniu były mniejsze niż penetracji przed ugniataniem, co oznaczało

umocnienie struktury smaru plastycznego wskutek oddziaływania mechanicznego. Temperatura kroplenia smaru litowego wzrosła po dodaniu h-BN i była tym wyższa, im mniejsze były rozmiary cząstek dodatku. Najlepsze wyniki uzyskano dla cząstek h-BN o średnim rozmiarze 70 nm. Zdaniem autorów wskazywało to na zwiększone usieciowane struktury mydła z powodu obecności tych cząstek. Nie przedstawiono jednak przy tej okazji mikroobrazów struktury smarów plastycznych, które mogłyby potwierdzić te stwierdzenia.

1.5. Wstępne badania własne

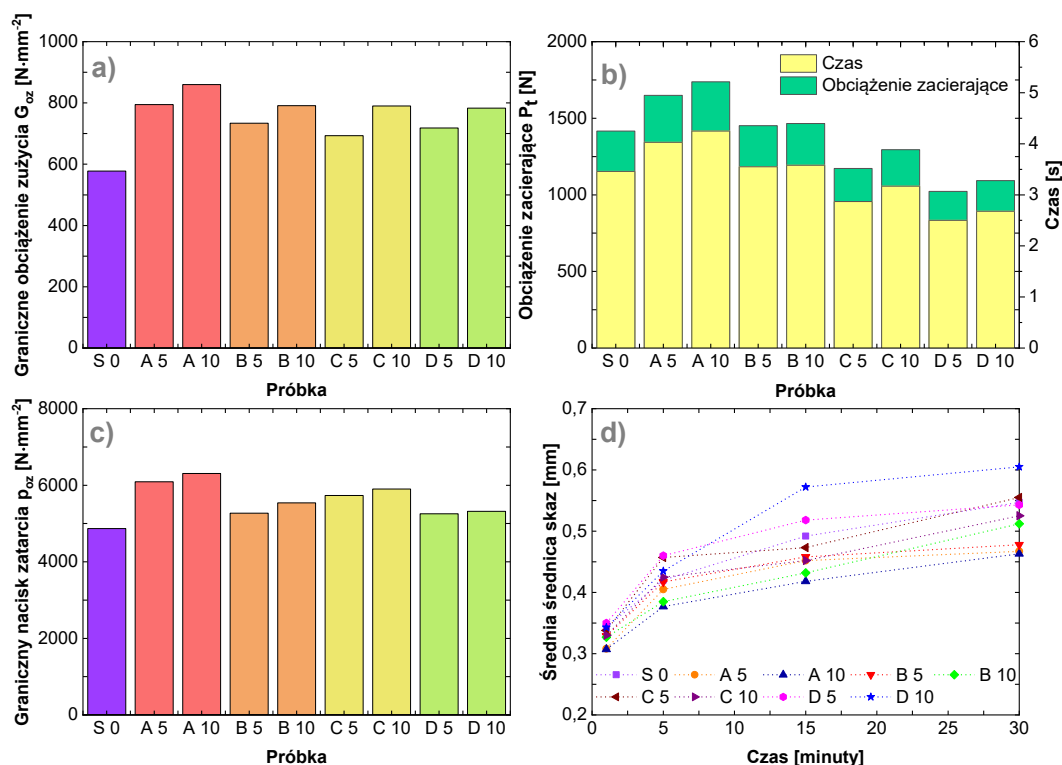
Wstępne badania własne dotyczące zastosowania heksagonalnego azotku jako dodatku do smaru plastycznego zostały przeprowadzone przez autora rozprawy w ramach poprzednich prac badawczych [125, 126]. Na potrzeby tych badań wykorzystano smar plastyczny opracowany na bazie oleju syntetycznego oraz kompleksowych mydeł litowych, bez dodatków uszlachetniających. Do smaru plastycznego wprowadzono cztery rodzaje heksagonalnego azotku boru w stężeniach masowych 5% oraz 10%. Oznaczenia smarów stosowanych w tych badaniach podano w tabeli 1.10.

Tabela 1.10. Oznaczenia smarów plastycznych badanych w [125]

Smar bazowy (S0)	Zawartość h-BN [% masy]	Próbka h-BN			
		A	B	C	D
	5	A5	B5	C5	C5
	10	A10	B10	C10	C10

Testy tribologiczne zrealizowano na aparacie czterokulowym T-02. Obejmowały one wyznaczenie obciążenia zacierającego P_t , granicznego obciążenia zużycia G_{oz} , granicznego nacisku zatarcia p_{oz} oraz charakterystyk $\bar{d}=f(t)$. Pierwsze dwa parametry określono w oparciu o wskazania normy [97]. Graniczny nacisk zatarcia p_{oz} wyznaczono w warunkach badań przewidzianych dla obciążenia zacierającego P_t , z tą różnicą, że zadawane obciążenie rosło aż do maksymalnej wartości P_{max} , przy której aparat czterokulowy samoistnie wyłączał się. Przyjętą metodykę wzorowano na wskazaniach autorów publikacji [133, 138], jednak dla każdego z testów przyjęto maksymalną wartość obciążenia P_{max} , jaką można było uzyskać na aparacie czterokulowym. Jako, że parametr ten, podobnie jak graniczne obciążenie zacierające G_{oz} , odzwierciedla naciski jednostkowe w węźle tarcia aparatu czterokulowego, obliczenia tego parametru dokonywano na podstawie podobnej zależności – we wzorze w miejsce obciążenia przewidzianego dla oznaczania G_{oz} przyjmowano obciążenie maksymalne P_{max} .

Charakterystykę średniej średnicy skaz zużycia w funkcji czasu $\bar{d}=f(t)$ wyznaczano przy obciążeniu 317,8 N, gdy prędkość obrotowa wynosiła 1450 obr·min⁻¹.



Rys. 1.29. Wyniki badań właściwości smarnościowych smarów plastycznych przedstawione w [125]: a) graniczne obciążenie zużycia G_{oz} , b) obciążenie zacierające P_t , c) graniczny nacisk zatarcia p_{oz} , d) charakterystyki $\bar{d}=f(t)$

Właściwości przeciwwzużyciowe poprawiły się po dodaniu heksagonalnego azotku boru do smaru litowego, niezależnie od jego granulacji i stężenia, co potwierdziły wartości granicznego obciążenia zużycia G_{oz} (rys. 1.29 a), które zwiększyły się względem próbki bazowej o 19–49%. Na podstawie uzyskanych wartości obciążenia zacierającego P_t (rys. 1.29 b) nie odnotowano poprawy właściwości smarnościowych po dodaniu do smaru bazowego dodatków C i D. Nagły wzrost oporów tarcia w węzle aparatu czterokulowego, skutkujący zwiększonym zużyciem kul, występował po 2,50–4,25 s od rozpoczęcia testu (rys. 1.29 b). Po tym czasie obserwowano stabilizowanie się oporów tarcia, wynikające ze spadku nacisków w strefach styku i prawdopodobnie z działania h-BN, łatwo wnikażącego tam wraz ze smarem. Potwierdziły to wyniki granicznego nacisku zatarcia p_{oz} , przedstawione na rysunku 1.29 c. Zwiększenie wartości tego parametru, świadczące o poprawie właściwości smarnościowych kompozycji, odnotowano dla każdej z próbek zawierających heksagonalny azotek boru, a wynosiło ono 8–30% względem próbki bazowej. Najlepsze efekty uzyskano ponownie dla próbek

A5 i A10. Charakterystyki średniej średnicy skaz zużycia w funkcji czasu $\bar{d}=f(t)$, ukazane na rysunku 1.29 d, pozwoliły potwierdzić wnioski sformułowane przy analizie innych parametrów. Najlepsze efekty uzyskano mianowicie po zastosowaniu 10% dodatku A.

Należy podkreślić, że na etapie tych prac nie dysponowano własnymi badaniami właściwości fizykochemicznych heksagonalnego azotku boru. Wówczas opierano się na charakterystyce różnych typów h-BN dostarczonej przez producentów. Konieczność przeprowadzenia badań umożliwiających identyfikację kluczowych w perspektywie procesu smarowania cech heksagonalnego azotku boru dostrzeżono w późniejszym czasie. Takie pomiary wykonano w pierwszym etapie realizacji pracy doktorskiej, a ich wyniki opublikowano w 2022 roku [124]. Ponadto uznano, że dla potwierdzenia sformułowanych wniosków niezbędne były dalsze badania, z innymi smarami plastycznymi, przeprowadzone na różnych tribotesterach z odmiennymi modelowymi węzłami tarcia i przy różnych wymuszeniach.

2. Podsumowanie analizy stanu zagadnienia – wnioski programowe

Analiza stanu zagadnienia podjętego w niniejszej rozprawie doktorskiej została przeprowadzona na trzech płaszczyznach. W pierwszej kolejności przedstawiono ogólne informacje dotyczące smarów plastycznych, ich składu oraz procesu wytwarzania. Następnie skupiono się na ich strukturze i charakterystyce reologicznej. Celem tej części pracy było przedstawienie kluczowych aspektów komponowania smarów plastycznych oraz ich specyficznych cech użytkowych.

W dalszej części omówiono właściwości tych substancji, ze szczególnym uwzględnieniem charakterystyk tribologicznych, które stanowiły główny obszar badań niniejszej rozprawy. Przedstawiono metody badawcze stosowane do oceny tych parametrów, zarówno normatywne, jak i inne szeroko wykorzystywane w praktyce naukowej. Dodatkowo opisano również pozostałe właściwości użytkowe smarów plastycznych, podkreślając ich znaczenie oraz wskazując sposoby oznaczania.

Ostatnia część analizy była skoncentrowana na głównym obiekcie badań tej pracy, czyli heksagonalnym azotku boru. Rozważania rozpoczęto od omówienia zagadnienia smarów stałych oraz nanocząstek stosowanych jako dodatki do smarów plastycznych. Następnie opisano właściwości fizykochemiczne heksagonalnego azotku boru oraz wymieniono argumenty przemawiające za jego zastosowaniem w układach tribologicznych. Przedstawiono również metody badawcze umożliwiające określenie kluczowych cech tego materiału z punktu widzenia procesu smarowania. Na zakończenie dokonano przeglądu literatury światowej dotyczącej smarów plastycznych zawierających heksagonalny azotek boru.

Istota komponowania smarów plastycznych sprowadza się do odpowiedniego doboru składników, takich jak olej bazowy, zagęszczacz oraz dodatki. Celem takiego działania jest uzyskanie środka smarnego o wymaganej skuteczności eksploatacyjnej. W tym kontekście kluczowe znaczenie mają cechy użytkowe smaru plastycznego, spośród których szczególnie istotne są właściwości tribologiczne, związane z procesem smarowania realizowanym w układzie ciernym. Właściwości te są zaliczane do kategorii zespołowych, ponieważ są uwarunkowane charakterystyką wszystkich elementów systemu tribologicznego oraz relacji zachodzących między nimi. Z tego punktu widzenia ważne jest dokładne rozpoznanie cech każdego elementu takiego systemu, w tym również właściwości środka smarnego. Odnosząc tę zasadę do niniejszej pracy doktorskiej, należy pokreślić, że ocena wpływu heksagonalnego azotku boru na właściwości tribologiczne

smarów plastycznych powinna obejmować także dokładne rozpoznanie parametrów fizykochemicznych tego dodatku.

Już na etapie formułowania założeń badawczych, a więc przed publikacją części nowszych prac innych autorów, przyjęto, że szczegółowa charakterystyka właściwości fizykochemicznych dodatku stanowi warunek konieczny do pełnej interpretacji wyników badań dotyczących właściwości smarów plastycznych z domieszką h-BN. Założenie to oparto na obserwacjach z badań wstępnych. Takie podejście, choć początkowo marginalizowane w większości publikacji, z czasem zaczęło być dostrzegane także przez innych autorów. W nowszych pracach pojawiły się próby bardziej precyzyjnego opisu właściwości fizykochemicznych materiałów dodawanych do smarów plastycznych, jednak miały one charakter incydentalny.

Pomimo tych pojedynczych przykładów, w większości dotychczas opublikowanych prac pominięto dokładną charakterystykę heksagonalnego azotku boru. Opis tego materiału najczęściej ograniczał się do podania średniego rozmiaru jego cząstek, bez uwzględnienia ich pełnego rozkładu, który ma szczególnie znacznie w przypadku zbiorów cząstek o charakterze bimodalnym. Tylko w jednej z analizowanych publikacji określono strukturę porowatą cząstek h-BN, wyznaczając powierzchnię właściwą oraz typowe rozmiary porów. Brak precyzyjnego opisu właściwości fizykochemicznych heksagonalnego azotku boru utrudnił porównanie wyników eksperymentów przeprowadzonych przez różnych autorów. Tego typu analizy powinny stanowić fundament badań naukowych, zwłaszcza gdy ich celem jest ocena wpływu nanocząstek i mikrocząstek h-BN na właściwości smarów plastycznych.

W literaturze tematu opisywano zwykle pozytywne rezultaty badań tribologicznych, takie jak ograniczenie zużycia elementów ciernych, poprawa zdolności przeciwwzartarciowych, redukcja oporów tarcia oraz lepsze tłumienie drgań w łożyskach, wynikające z dodania heksagonalnego azotku boru do smarów plastycznych. Takie efekty uzyskiwano pomimo stosowania przez badaczy szerokiego zakresu stężeń oraz różnej granulacji cząstek h-BN, które były wprowadzane do różnych smarów plastycznych. Najczęściej jako bazę stosowano smar litowy, choć można odnaleźć również prace dotyczące smarów wapniowych, polimocznikowych, kompozycji opracowanych na bazie polialfaolefin i sebacynianu dioktylu, a także cytrynianu acetylotributyłu i octanomaślanu celulozy.

Zawartość heksagonalnego azotku boru w smarach plastycznych zazwyczaj nie przekraczała 10%, choć w niektórych badaniach stosowano większe ilości, sięgające

nawet 30%. Stwierdzenia dotyczące odpowiedniego stężenia h-BN nie były jednak równoznaczne z uwagi na zróżnicowaną granulację cząstek dodatku oraz odmienne rodzaje bazowych smarów plastycznych.

Wraz z upływem czasu coraz większą uwagę zwracano na wpływ rozmiaru cząstek heksagonalnego azotku boru. Dynamiczny rozwój nanotechnologii doprowadził do pojawienia się w literaturze koncepcji wprowadzania nanocząstek h-BN do smarów plastycznych. W ślad za tym rozpoczęto porównania wpływu nanocząstek i mikrocząstek tego materiału na właściwości tribologiczne smarów plastycznych. Po raz pierwszy zagadnienie to opisano w literaturze światowej w 2023 roku. Efektywność smarowania okazała się ściśle związana z rozmiarem cząstek – najlepsze właściwości tribologiczne wykazywały smary zawierające nanocząstki h-BN. Wyniki te były zgodne z wcześniejszymi badaniami wstępnymi autora niniejszej rozprawy (podrozdział 1.5).

W niektórych pracach weryfikowano także skuteczność mieszanin smarów stałych. Do smarów plastycznych wprowadzano domieszki cząstek heksagonalnego azotku boru w połączeniu z cząstkami dwusiarczku molibdenu, węglanu wapnia oraz tlenku glinu. Nie analizowano jednak efektów oddziaływania cząstek heksagonalnego azotku boru w obecności typowych dodatków uszlachetniających, które są powszechnie stosowane w praktyce produkcyjnej.

Badania tribologiczne smarów plastycznych zawierających dodatek h-BN koncentrowały się głównie na ich właściwościach przeciwzużyciowych, które oceniano zazwyczaj przy użyciu aparatu czterokulowego. Testy w tym zakresie ograniczano jednak do nielicznych parametrów smarnościowych, najczęściej realizując próby zużycia przy stałym obciążeniu wężła tarcia, na przykład zgodnie z normą ASTM D2266. Rzadziej oceniano właściwości przeciwtarciowe smarów z domieszką h-BN. Tylko sporadycznie badania prowadzono na różnych tribotesterach, wykorzystując odmienne modelowe węzły tarcia. Na ogół nie uwzględniano wpływu zmiennych wymuszeń, takich jak obciążenie wężła tarcia czy prędkość poślizgu, na charakterystykę tribologiczną smarów plastycznych z dodatkiem heksagonalnego azotku boru. Zabrakło także oceny właściwości tribologicznych smarów plastycznych z dodatkiem heksagonalnego azotku boru, odniesionej do ich specyficznych parametrów reologicznych. Źródłem takiej oceny mogłyby być charakterystyki Stribeck.

Równolegle rozważano wpływ rzeczzonego materiału na inne niż tribologiczne właściwości smarów plastycznych. W tym zakresie badano głównie temperaturę kroplenia oraz konsystencję smarów plastycznych. Oceniano również wpływ h-BN

na lepkość strukturalną smarów oraz ich właściwości reologiczne w zakresie małych odkształceń. Poza wpływem stężenia i granulacji cząstek heksagonalnego azotku boru zwrócono uwagę na rolę zdolności adsorpcyjnych cząstek tego materiału. Podobnie jak w przypadku właściwości tribologicznych, w analizach tych zagadnień przeważnie pomijano wpływ rodzaju smaru bazowego.

Warto podkreślić, że część nowszych publikacji przedstawionych w poprzednim rozdziale ukazała się już po zakończeniu własnych badań wstępnych. Świadczy to o tym, że założenia sformułowane w ich następstwie miały charakter autorski i jednocześnie okazały się zgodne z późniejszymi trendami rozwoju badań nad smarami plastycznymi z dodatkiem h-BN. Ponadto wyniki badań innych autorów potwierdziły słuszność doboru obiektów, metod oraz zakresu zaplanowanych badań.

Jednocześnie analiza stanu wiedzy wskazuje, że dotychczasowe opracowania nie wyczerpują zagadnienia wpływu nanocząstek i mikrocząstek heksagonalnego azotku boru na właściwości tribologiczne smarów plastycznych. Główną tego przyczyną jest niedostateczne uwzględnienie właściwości fizykochemicznych heksagonalnego azotku boru, które powinny stanowić podstawę porównań oddziaływania cząstek o różnej granulacji. Istotnym ograniczeniem jest także pominięcie wpływu rodzaju smaru bazowego.

W związku z powyższym, niezbędna jest kompleksowa ocena właściwości tribologicznych smarów plastycznych zawierających nanocząstki i mikrocząstki h-BN, a także analiza ich wpływu na inne kluczowe parametry użytkowe smarów, istotne z perspektywy ich wykorzystania w rzeczywistych układach ciernych. Realizacja badań obejmujących te aspekty stanowi nadrzędny cel niniejszej dysertacji.

Na podstawie analizy stanu wiedzy dotyczącej smarów plastycznych, ich właściwości oraz zastosowania heksagonalnego azotku boru jako dodatku do tych środków smarnych, a także wyników własnych badań wstępnych, sformułowano następujące wnioski programowe, które stanowiły podstawę koncepcji obecnej rozprawy:

1. Obiektami badań powinny być smary plastyczne zawierające heksagonalny azotek boru o różnym udziale frakcji nanocząstek i mikrocząstek. Porównanie wpływu nanocząstek i mikrocząstek h-BN na właściwości smarów plastycznych stanowi istotny problem badawczy, który dotychczas nie został wystarczająco rozpoznany.
2. Szczególną uwagę należy zwrócić na właściwości fizykochemiczne heksagonalnego azotku boru, determinujące skuteczność jego działania w roli

dotatku smarnego. Należą do nich morfologia i rozkład rozmiarów cząstek oraz parametry określające strukturę porowatą tych cząstek. Istotny jest także skład chemiczny i struktura krystaliczna wykorzystywanych dodatków.

3. W celu identyfikacji właściwości fizykochemicznych heksagonalnego azotku boru należy skorzystać z odpowiednich technik badawczych. Biorąc pod uwagę fakt, że obiektem badań obecnej pracy mają być także nanocząstki, wyboru metod takich badań należy dokonać na podstawie rekomendacji dotyczących określania właściwości tych specyficznych elementów materii.
4. Należy dokonać wyboru bazowych smarów plastycznych. Powinny to być różne smary plastyczne opracowane w oparciu o odmienne środki zagęszczające i/lub oleje bazowe. Należy także uwzględnić smary z dodatkami uszlachetniającymi, powszechnie stosowanymi w praktyce przemysłowej.
5. Niezbędne jest określenie właściwości reologicznych bazowych smarów plastycznych, ponieważ mogą one w istotny sposób decydować o skuteczności smarowania nanocząstkami i mikrocząstkami heksagonalnego azotku boru.
6. Do wytypowanych smarów plastycznych należy wprowadzić w różnych stężeniach masowych heksagonalny azotek boru o zróżnicowanej granulacji.
7. Ocena właściwości tribologicznych smarów plastycznych z dodatkiem heksagonalnego azotku boru powinna być przeprowadzona w oparciu o badania zrealizowane za pomocą różnych tribotesterów, z odmiennymi modelowymi węzłami tarcia, przeznaczonych do badania właściwości substancji smarujących przy zróżnicowanych wymuszeniach.
8. Dokładne określenie mechanizmów oddziaływania smarów plastycznych zawierających h-BN wymaga identyfikacji i analizy właściwości wszystkich elementów systemu tribologicznego oraz ich wzajemnych relacji.
9. Należy przeprowadzić badania określające inne parametry użytkowe smarów plastycznych z domieszką heksagonalnego azotku boru. Cząstki stałe mogą istotnie wpływać na strukturę i stabilność smarów plastycznych, dlatego takie badania powinny obejmować przede wszystkim temperaturę kroplenia, konsystencję i stabilność mechaniczną smarów plastycznych.
10. Niezbędne jest zobrazowanie struktury smarów plastycznych i/lub ich zagęszczaczy przy obecności cząstek heksagonalnego azotku boru. W tym celu należy skorzystać z odpowiednich technik mikroskopowych, mając na uwadze

naturę smarów plastycznych i związane z tym ograniczenia dostępnych metod badawczych.

11. Identyfikacja mechanizmów oddziaływania heksagonalnego azotku boru w analizowanych układach tribologicznych powinna opierać się na badaniach umożliwiających charakterystykę stanu powierzchni i warstwy wierzchniej elementów tworzących tribologiczne węzły tarcia.

Zaplanowanie i realizacja zadań ujętych we wnioskach programowych umożliwi, zdaniem autora, określenie zakresu i celu rozprawy doktorskiej oraz opracowanie programu niezbędnych badań.

3. Teza, cele, zakres pracy oraz charakterystyka obiektów badań

3.1. Teza i cele pracy

W poprzednich rozdziałach pracy przedstawiono aktualny stan wiedzy dotyczącej wpływu heksagonalnego azotku boru na właściwości tribologiczne smarów plastycznych. W trakcie analizy zidentyfikowano istotne nieścisłości oraz luki w dotychczasowej literaturze naukowej, co umożliwiło wytyczenie kierunków badań. Na tej podstawie sformułowano wnioski programowe, określające niezbędny zakres postępowania badawczego realizowanego w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej.

W oparciu o analizę stanu zagadnienia oraz zrealizowane badania wstępne zaproponowano następującą tezę rozprawy:

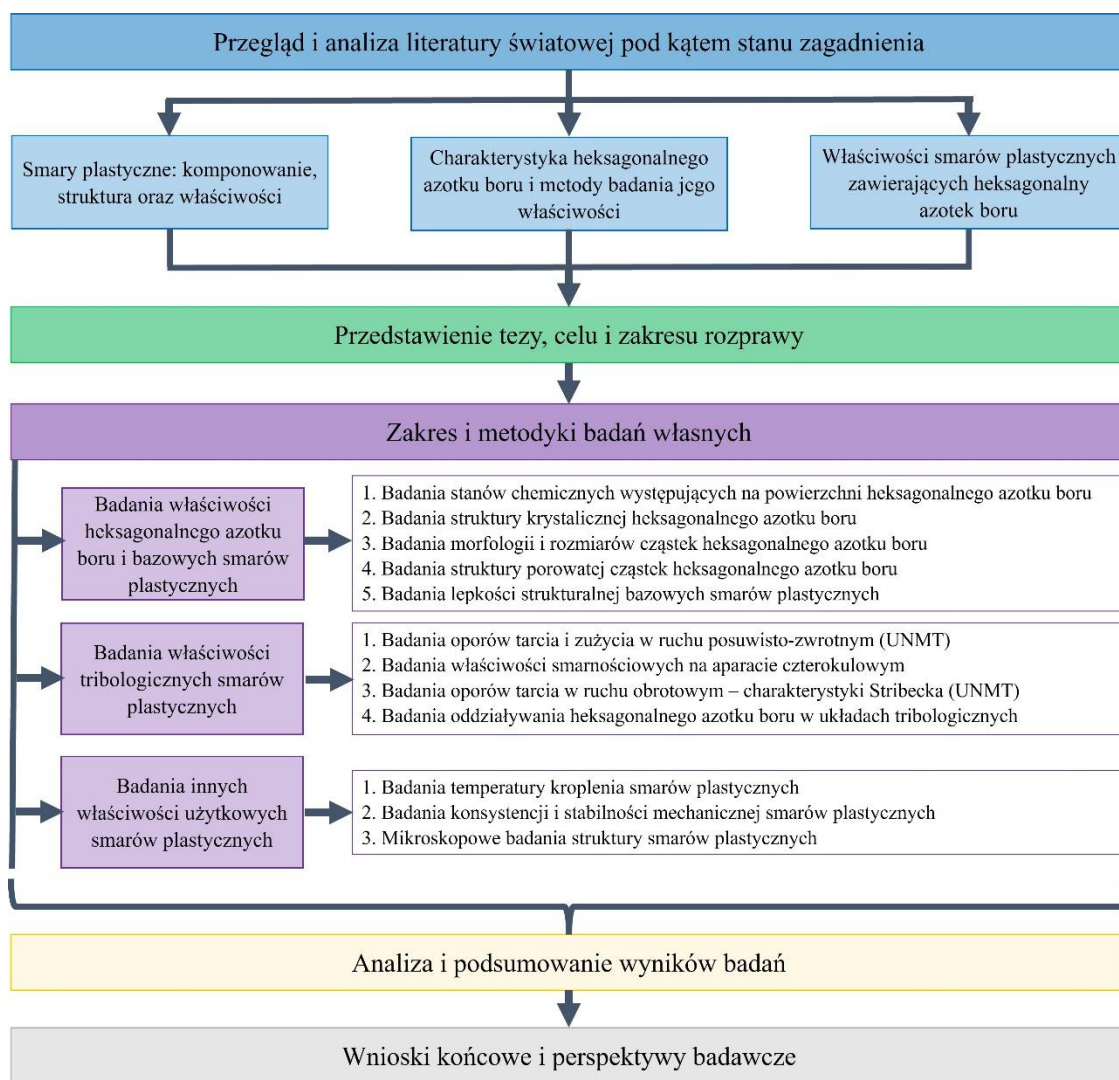
Istnieje możliwość znacznej poprawy właściwości tribologicznych smarów plastycznych pracujących w warunkach tarcia ślizgowego w wyniku zastosowania nanocząstek i mikrocząstek heksagonalnego azotku boru, pod warunkiem odpowiedniego doboru ich stężenia, granulacji oraz uwzględnienia właściwości fizykochemicznych dodatku i rodzaju smaru bazowego. Prawdopodobnie należy spodziewać się lepszych efektów przy zastosowaniu heksagonalnego azotku boru o większym udziale frakcji nanocząstek.

Z przedstawionej tezy wynikają następujące cele rozprawy:

1. Szczegółowa ocena właściwości fizykochemicznych pozyskanych azotków boru;
2. Ustalenie właściwej zawartości heksagonalnego azotku boru w smarach plastycznych w oparciu o badania tribologiczne, przeprowadzone z użyciem różnych tribotesterów, w warunkach tarcia ślizgowego;
3. Określenie wpływu heksagonalnego azotku boru na inne niż tribologiczne właściwości użytkowe smarów plastycznych.

3.2. Zakres i program pracy

Temat niniejszej rozprawy doktorskiej, tezę oraz jej cele sformułowano na podstawie szczegółowej analizy stanu zagadnienia, przy uwzględnieniu rezultatów własnych badań wstępnych. Zakres badań eksperymentalnych przedstawiono w ramach algorytmu realizacji pracy doktorskiej na rysunku 3.1.



Rys. 3.1. Algorytm realizacji pracy doktorskiej

Na podstawie przeglądu literatury tematu zauważono, że jednym z kluczowych wyzwań współczesnej tribologii jest dostosowanie środków smarnych, w tym smarów plastycznych, do trudnych warunków pracy węzłów tarcia. Jednym z rozwiązań tego problemu jest modyfikacja właściwości smarów plastycznych poprzez dodanie specjalnych dodatków, takich jak smary stałe. Związane jest to ze strukturą krystaliczną oraz właściwościami fizycznymi i chemicznymi tych materiałów. Przykładem takiego dodatku jest heksagonalny azotek boru.

W odpowiedzi na aktualne kierunki badań naukowych w obszarze tribologii opracowano koncepcję modyfikacji właściwości smarów plastycznych poprzez domieszkowanie ich nanocząstkami. W tym kontekście rozpatrywany może być także heksagonalny azotek boru. Konieczne są zatem badania umożliwiające porównanie efektów oddziaływania nanocząstek i mikrocząstek heksagonalnego azotku boru

rozproszonych w różnych typach smarów plastycznych. Realizacja takich badań w warunkach tarcia ślizgowego jest celem niniejszej dysertacji.

Aby porównać wpływ różnych odmian heksagonalnego azotku boru na właściwości tribologiczne smarów plastycznych, kluczowe jest określenie ich właściwości fizykochemicznych. Na podstawie analizy literatury wykazano, że cechy heksagonalnego azotku boru odgrywają decydującą rolę w kształtowaniu właściwości smarów plastycznych. W tym kontekście szczególne znaczenie mają morfologia i rozkład rozmiarów cząstek, a także struktura porowata cząstek, określana przez powierzchnię właściwą, całkowitą objętość porów oraz ich rozmiary. W ramach niniejszych badań określono te parametry dla czterech próbek heksagonalnego azotku boru, stanowiących obiekty analiz. Badania poprzedzono analizą identyfikacyjną, obejmującą określenie składu chemicznego oraz fazowego próbek badanego materiału.

Następnie wykonano pomiary lepkości strukturalnej smarów bazowych, których wyniki wykorzystano jako podstawę rozważań skupionych na aspektach tribologicznych, związanych z oddziaływaniem nanocząstek i mikrocząstek heksagonalnego azotku boru w analizowanych układach ciernych.

Główną część pracy stanowiły eksperymentalne badania tribologiczne, które podzielono na trzy etapy. Pierwszy z nich obejmował testy w ruchu posuwisto-zwrotnym przeprowadzone na stanowisku UNMT. W ramach tego etapu zastosowano dwa warianty testowe, różniące się zadawanymi wymuszeniami. Celem było określenie współczynnika tarcia oraz zużycia elementów pary cierniej. Drugi etap badań obejmował pomiary na aparacie czterokulowym, służące do analizy właściwości smarnościowych smarów plastycznych. W ostatniej fazie badań skoncentrowano się na charakterystykach Stribeck, sporządzonych w oparciu o badania wykonane w ruchu obrotowym (z cykliczną zmianą kierunku obrotów), również na UNMT. Badania te umożliwiły szczegółową analizę właściwości przeciwtarciowych badanych smarów plastycznych, odniesioną do lepkości strukturalnej kompozycji bazowych. Taki zakres badań pozwolił na wypełnienie wymogu dotyczącego różnorodności badań, które są niezbędne dla określenia wpływu nanocząstek i mikrocząstek h-BN na właściwości tribologiczne smarów plastycznych. Realizowane równolegle analizy mikroskopowe stanowiły uzupełnienie badań tribologicznych, umożliwiając identyfikację mechanizmów oddziaływania heksagonalnego azotku boru w analizowanych układach ciernych.

Poza wpływem heksagonalnego azotku boru na charakterystyki tribologiczne smarów plastycznych, określono również jego oddziaływanie na inne właściwości

użytkowe, typowe dla tej grupy środków smarnych. Pomiary wykonano dla określonych kompozycji przygotowanych wcześniej do badań tribologicznych, wyznaczając temperaturę kroplenia, konsystencję i stabilność mechaniczną. Dokonano również obrazowania struktury zagęszczaczy smarów plastycznych zawierających nanocząstki i mikrocząstki heksagonalnego azotku boru. Dodatkowo oceniono rozmieszczenie tych cząstek w strukturze smarów plastycznych, przy obecności oleju bazowego.

Pracę zakończono wnioskami oraz prognozami badawczymi, które sformułowano po przeprowadzeniu kompleksowej analizy wyników badań.

3.3. Obiekty badań

3.3.1. Smary plastyczne

Zgodnie z założeniami wniosków programowych do badań wybrano dwa różne smary bazowe: litowy oraz wapniowy. Takie rodzaje smarów plastycznych należą do najczęściej stosowanych w technice smarowniczej. Ich łączny udział w globalnym asortymencie produkcyjnym wynosi około 80% (rys. 1.3). Smary te nie zawierały dodatków uszlachetniających, podobnie jak oleje bazowe użyte do ich opracowania. Zostały przygotowane w rafinerii w Jedliczach, należącej do spółki ORLEN OIL.

Bazowy smar litowy składał się z oleju mineralnego zagęszczonego mydłem, powstałym na bazie kwasu 12-hydroksystearynowego litu. Bazowy smar wapniowy opracowano z oleju mineralnego zagęszczonego mydłem wapniowym, będącym produktem reakcji mieszaniny kwasów tłuszczowych z wodorotlenkiem wapnia.

Dodatkowo do badań porównawczych zastosowano bazowy smar litowy zawierający typowe dodatki uszlachetniające. Decyzja ta wynikała z potrzeby zbadania ich oddziaływania w smarze plastycznym z nanocząstkami i mikrocząstkami heksagonalnego azotku boru. Takie kompozycje nie były przedmiotem rozważań w żadnej z omówionych w przeglądzie literatury publikacji, co wzmacniało zasadność ich uwzględnienia. Jest to szczególnie istotne, ponieważ smary plastyczne zawierające inne smary stałe (np. dwusiarczek molibdenu, grafit) oraz wzbogacone rozpuszczalnymi dodatkami uszlachetniającymi są powszechnie spotykane na rynku środków smarnych.

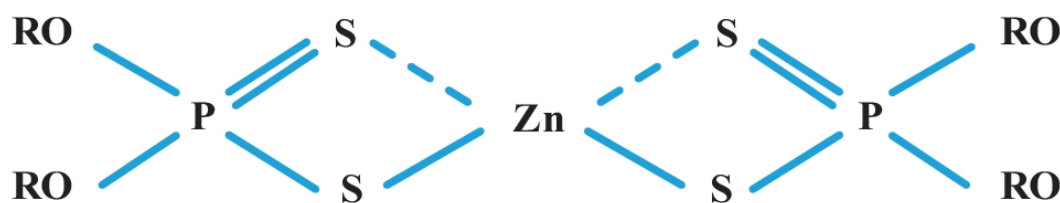
Smar litowy z dodatkami uszlachetniającymi opracowano na bazie oleju mineralnego zagęszczonego mydłem kwasu 12-hydroksystearynowego litu. Zawierał on dwa dodatki wpływające na jego właściwości tribologiczne:

- dialkiloditiofosforan cynku (ZDDP, zinc dialkyldithiophosphate), będący dodatkiem AW o działaniu przeciwzużyciowym; w stężeniu <1% (m/m),
- siarkowany izobutylen (SIB, sulphurized isobutylene), będący dodatkiem EP, który przeciwdziała wysokim naciskom; w stężeniu 0,3% (m/m).

Dodatki uszlachetniające zostały wprowadzone przez producenta do smaru, po jego schłodzeniu do odpowiedniej temperatury i przed homogenizacją.

Dialkiloditiofosforan cynku oraz siarkowany izobutylen znajdują się wśród substancji o działaniu przeciwzużyciowym, które są najczęściej wprowadzane do środków smarnych, w tym smarów plastycznych. Przed przystąpieniem do dalszych rozważań za niezbędne uznano przedstawienie ich krótkiej charakterystyki.

Dialkiloditiofosforan cynku jest dodatkiem, którego struktura chemiczna łączy w sobie właściwości siarki i fosforu, co zapewnia skuteczną ochronę elementów trących. W jego strukturze dwa podstawniki dialkiloditiofosforanowe (DDP) są połączone z atomem cynku poprzez dwa atomy siarki [75, 86]. Ogólną strukturę monomeru tego związku przedstawiono na rysunku 3.2.

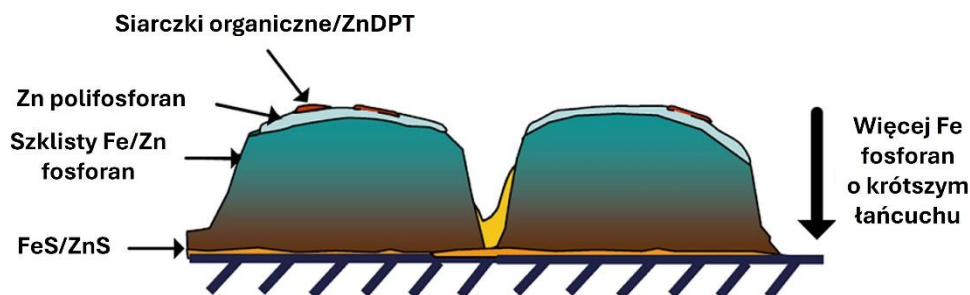


Rys. 3.2. Ogólna struktura monomeru dialkiloditiofosforanu cynku [75]

ZDDP początkowo opracowano jako inhibitor utleniania, jednak z czasem odkryto jego silne działanie przeciwzużyciowe. Efekt ten wynika ze struktury grup alkilowych, które umożliwiają tworzenie ochronnych warstw tribochemicznych. Obecnie ZDDP jest uznawany za dodatek wielofunkcyjny – oprócz ochrony przed zużyciem pełni także rolę inhibitora korozji. Związek ten charakteryzuje się dobrą stabilnością termiczną i jest rozpuszczalny w fazie ciekłej smaru plastycznego. Jego działanie opiera się na dużej zdolności do adsorpcji na powierzchniach metalowych oraz silnym powinowactwie do reakcji tribochemicznych [75, 86].

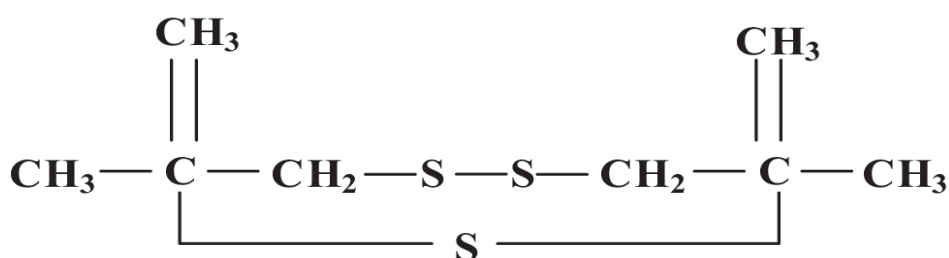
W łagodnych warunkach tarcia na powierzchni metalu tworzy się głównie warstwa fosforanowa. W trudniejszych warunkach smarowania, związanych z dużymi naciskami i/lub dużą prędkością poślizgu, wiązania S–P i P=S zostają rozerwane. Produkty tego rozkładu, zawierające siarkę i fosfor, reagują ze składnikami elementów ciernych. Powstaje wówczas warstwa smarna o grubości około 100 nm, której strukturę

przedstawiono na rysunku 3.3. Powłoka powierzchniowa składa się z pirofosforanu krótkołańcuchowego i ma grubość około 15 nm, a jej korpus wewnętrzny to fosforan. Na powierzchni metalu może również występować warstwa siarczku żelaza lub siarczku cynku. Zawartość żelaza i fosforanów o krótkich łańcuchach wzrasta w kierunku wskazanym na rysunku 3.3 [75, 86].



Rys. 3.3. Schemat warstwy smarującej tworzonej w wyniku działania ZDDP [75]

Siarkowany izobutylen jest dobrze rozpuszczalny w olejach smarnych i charakteryzuje się dużą stabilnością termiczną. Właściwości przeciwzużyciowe tej substancji wynikają z silnych wiązań obecnych w jej strukturze, przedstawionej na rysunku 3.4.



Rys. 3.4. Wzór strukturalny siarkowanego izobutyleny [75]

SIB adsorbuje się na powierzchni metali, tworząc warstwę, która zapobiega bezpośredniemu kontaktowi elementów trących. Wraz ze wzrostem obciążenia węzła tarcia i temperatury w strefie styku, ta warstwa adsorpcyjna ulega degradacji. W takich warunkach energia aktywacji powoduje rozerwanie wiązania S–S. Produkty rozpadu ulegają dalszym reakcjom tribochemicznym, w wyniku których powstaje warstwa ochronna ograniczająca zużycie. Przeciwdziałanie wysokim naciskom przypisuje się również rozerwaniu wiązania C–S, które zachodzi w temperaturach powyżej 800°C. Efektywność SIB w tworzeniu warstwy smarującej zależy od zawartości siarki. Nadmierna ilość tego pierwiastka oraz jego aktywność mogą jednak prowadzić do korozji metali [75].

3.3.2. Heksagonalny azotek boru

Na potrzeby dysertacji pozyskano cztery próbki heksagonalnego azotku boru [80–83]:

- materiał oznaczany w pracy jako A – Nanografi Nanotechnology, Turcja,
- materiał oznaczany jako B – Plasmachem GmbH, Berlin, Niemcy,
- materiały oznaczone jako C i D – Henze Boron Nitride Products AG, Lauben, Niemcy.

Wszystkie rodzaje proszku zostały dodane do wybranych smarów plastycznych w stężeniach masowych wynoszących 1%, 3%, 5% oraz 10%. Dobór tych stężeń h-BN oparto na wcześniejszych badaniach przeprowadzonych w WAT [63, 125, 126], które wskazywały na korzystne efekty zastosowania podobnych ilości tego materiału w smarach plastycznych. Zbliżone stężenia h-BN stosowano również w innych pracach omówionych w podrozdziale 1.4. Postać fizyczną h-BN przedstawiono na rysunku 3.5.



Rys. 3.5. Postać fizyczna heksagonalnego azotku boru

Zgodnie z wcześniejszymi założeniami przeprowadzono identyfikację kluczowych właściwości fizykochemicznych każdej z próbek h-BN. Wyniki tych badań opisano w podrozdziale 5.1.

3.3.3. Procedura przygotowania smarów plastycznych

W celu realizacji badań do bazowych smarów plastycznych, wyprodukowanych w rafinerii, wprowadzono heksagonalny azotek boru. W opisanym w punkcie 1.1.2 procesie produkcji smaru plastycznego takie dodatki są łączone ze smarem w fazie mieszania mechanicznego. W związku z tym konieczne było zastosowanie urządzeń

umożliwiających mechaniczne mieszanie smaru plastycznego z proszkiem h-BN w skali laboratoryjnej.

Analiza procesu wytwarzania smaru plastycznego wykazała konieczność zastosowania urządzenia z mieszadłem mechanicznym. Mieszadła tego typu (rys. 1.4) są stosowane w przemyśle. Ich konstrukcja pozwala na zbieranie smaru ze ścianek naczynia reakcyjnego, co zapewnia dokładne wymieszanie całej kompozycji. Analizując rozwiązania stosowane w literaturze, zwrócono uwagę na mieszadło z misą obrotową, które wykorzystano w pracach wskazanych w tabeli 3.1. Na podstawie tej analizy wdrożono i zweryfikowano podobną procedurę.

Tabela 3.1. Wybrane sposoby opracowania smarów plastycznych z domieszką smarów stałych

Praca	Sposób przygotowania mieszaniny
[13]	Mieszanie przy użyciu miksera prowadzono przez 2 godziny na 2. poziomie prędkości w 10-stopniowej skali. Co 15–20 minut urządzenie było zatrzymywane, a mieszaninę dodatkowo mieszano ręcznie łopatką w stalowej misce.
[70]	Mieszanie przy użyciu miksera przez 30 minut przy prędkości $800 \text{ obr} \cdot \text{min}^{-1}$. Czas mieszania został określony doświadczalnie na podstawie równomierności rozkładu cząstek w smarze plastycznym. Oceny jednorodności dokonano przy użyciu mikroskopu biologicznego po 10, 20 oraz 30 minutach mieszania. Czas 30 minut okazał się właściwy do spełnienia przyjętego kryterium równomiernego rozproszenia fazy stałej.
[88, 89]	Mieszanie przy użyciu miksera o mocy 250 W, wyposażonego w misę o pojemności 4,25–4,5 litra. Proces trwał 1 godzinę.
[129]	Mieszanie prowadzono przez 2 godziny przy użyciu miksera o mocy 250 W, wyposażonego w misę o pojemności 1 galona. Co 20 minut mieszanie przerywano, aby zebrać osadzony na ściankach misy smar za pomocą ręcznej szpatułki.
[141]	Proces rozpoczęto od mieszania ręcznego, po czym kontynuowano go z użyciem miksera o mocy 250 W (120 V) przez 2 godziny, przy prędkości $100 \text{ obr} \cdot \text{min}^{-1}$. Co 20 minut mieszanie przerywano w celu ręcznego zebrania i przemieszczenia składników. Po zakończeniu mieszania kompozycje poddano 30-minutowej sonikacji.
[147]	Mieszanie rozpoczęto od etapu ręcznego, trwającego 10 minut, po czym kontynuowano je przez 30 minut przy użyciu mieszadła elektrycznego JB300-SH, pracującego z prędkością $1500 \text{ obr} \cdot \text{min}^{-1}$. Po zakończeniu procesu mieszania kompozycje poddano 10-minutowej sonikacji z wykorzystaniem ultradźwiękowego dyspergatora cząstek FS-250.

Po wstępnym mieszanii ręcznym smar plastyczny z domieszką h-BN poddano mieszanii mechanicznemu. Po zakończeniu tego procesu, zgodnie z metodą przedstawioną w pracach [141, 147], zastosowano sonikację w celu ujednoludnienia mieszaniny. Czas trwania poszczególnych etapów procedury ustalono empirycznie, bazując na informacjach zawartych w literaturze (tabela 3.1) i kierując się kryterium jednorodności uzyskanej mieszaniny.

Rozmieszczenie cząstek heksagonalnego azotku boru w smarach plastycznych oceniono za pomocą mikroskopu świetlnego. Taki sposób obrazowania zastosowano

także w dalszych badaniach dotyczących struktury smarów plastycznych zawierających h-BN (podrozdział 5.3.3). Obserwacje wykazały ich równomierny rozkład w strukturze smaru, co potwierdziło skuteczność zastosowanej metody mieszania.

W związku z powyższym, proces przygotowania próbek smarów plastycznych z domieszką heksagonalnego azotku boru (rys. 3.6) rozpoczęto od wstępnego wymieszania dokładnie odmierzonych składników. Następnie smary poddawano mieszanii za pomocą mieszadła o mocy 300 W, wyposażonego w obrotową misę o pojemności 3,5 l. Proces odbywał się przy stałej prędkości obrotowej (pierwszy stopień mieszania w 5-stopniowej skali urządzenia) i trwał godzinę. Smar osadzający się na ściankach misy był na bieżąco zbierany za pomocą szpatułki. Po zakończeniu mieszania kompozycje poddawano 30-minutowej sonikacji. Obrazy kilku smarów plastycznych przedstawiono na rysunku 3.7.



Rys. 3.6. Schemat procedury przygotowania smarów plastycznych z domieszką h-BN



Rys. 3.7. Obrazy wybranych smarów plastycznych

W dalszej części pracy smary bazowe oznaczono następująco: smar litowy – symbolem L, smar wapniowy – symbolem W, smar litowy zawierający dialkiloditiofosforan cynku i siarkowany izobutylen – symbolem G. Próbkę zawierającą dodatek oznaczano, łącząc symbol smaru bazowego, literę identyfikującą rodzaj heksagonalnego azotku boru (A, B, C lub D) oraz liczbę odpowiadającą jego stężeniu (1, 3, 5 lub 10). Pełną listę oznaczeń badanych próbek przedstawiono w tabeli 3.2.

Tabela 3.2. Oznaczenia próbek smarów plastycznych badanych w dysertacji

Smar bazowy	Zawartość h-BN [% masy]	Próbka h-BN			
		A	B	C	D
Bazowy smar litowy (L)	1	L _{A1}	L _{B1}	L _{C1}	L _{D1}
	3	L _{A3}	L _{B3}	L _{C3}	L _{D3}
	5	L _{A5}	L _{B5}	L _{C5}	L _{D5}
	10	L _{A10}	L _{B10}	L _{C10}	L _{D10}
Bazowy smar wapniowy (W)	1	W _{A1}	W _{B1}	W _{C1}	W _{D1}
	3	W _{A3}	W _{B3}	W _{C3}	W _{D3}
	5	W _{A5}	W _{B5}	W _{C5}	W _{D5}
	10	W _{A10}	W _{B10}	W _{C10}	W _{D10}
Bazowy smar litowy z dodatkami ZDDP i SIB (G)	1	G _{A1}	G _{B1}	G _{C1}	G _{D1}
	3	G _{A3}	G _{B3}	G _{C3}	G _{D3}
	5	G _{A5}	G _{B5}	G _{C5}	G _{D5}
	10	G _{A10}	G _{B10}	G _{C10}	G _{D10}

3.3.4. Opis struktury badanych systemów tribologicznych

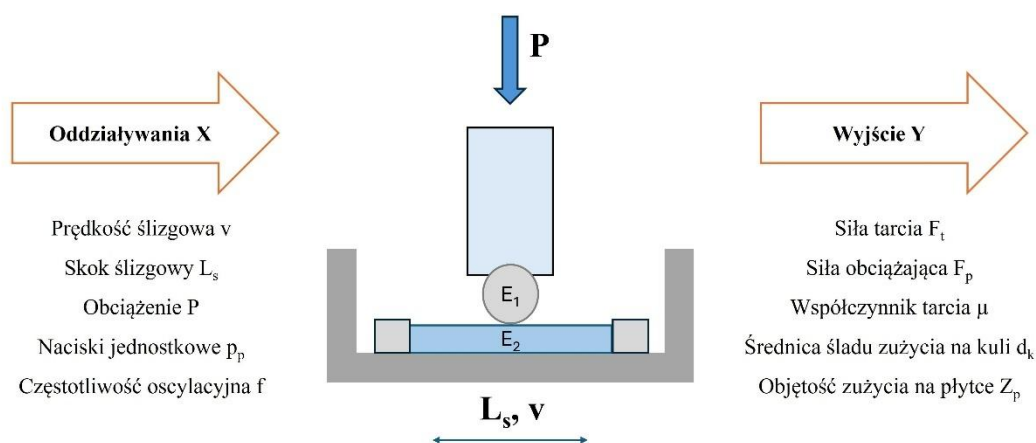
System tribologiczny składa się na ogół z elementów pary ciernej (E_1 i E_2), substancji smarującej (S) oraz atmosfery tarcia (A). Identyfikacja struktury takiego systemu wymaga rozpoznania liczby jego elementów (i) oraz ich właściwości. Obejmują one właściwości indywidualne, które są niezależnie od systemu (w_i), oraz właściwości zespołowe (w_z), stanowiące wspólną charakterystykę co najmniej dwóch jego elementów. Konieczne jest również określenie relacji (r) pomiędzy elementami takiego systemu. Po takim rozpoznaniu, w badaniach eksperymentalnych, można określić charakterystykę wyjściową systemu tribologicznego (Y), uwzględniając oddziaływanie (X).

W ramach obecnej rozprawy badane były trzy systemy tribologiczne, smarowane różnymi smarami plastycznymi:

1. węzeł tribologiczny zestawu UNMT stosowany w badaniach realizowanych w ruchu posuwisto-zwrotnym (rys. 3.8),
2. węzeł tribologiczny aparatu czterokulowego T-02 (rys. 3.9),
3. węzeł tribologiczny zestawu UNMT stosowany w badaniach realizowanych w ruchu obrotowym (rys. 3.10).

W systemie tribologicznym urządzenia UNMT, w warunkach badań w ruchu posuwisto-zwrotnym, występował punktowy styk kula–płaszczyzna (ball-on-flat). Kula (element E_1) była zamocowana w nieruchomym uchwycie, natomiast płytką testową (element E_2) pełniła rolę płaszczyzny i była zamontowana w pojemniku na środek smarny. Prędkość ślizgowa stolika (v) była determinowana przez zadaną częstotliwość oscylacyjną (f). Ruch odbywał się na odcinku skoku ślizgowego (L_s) o długości 1 mm

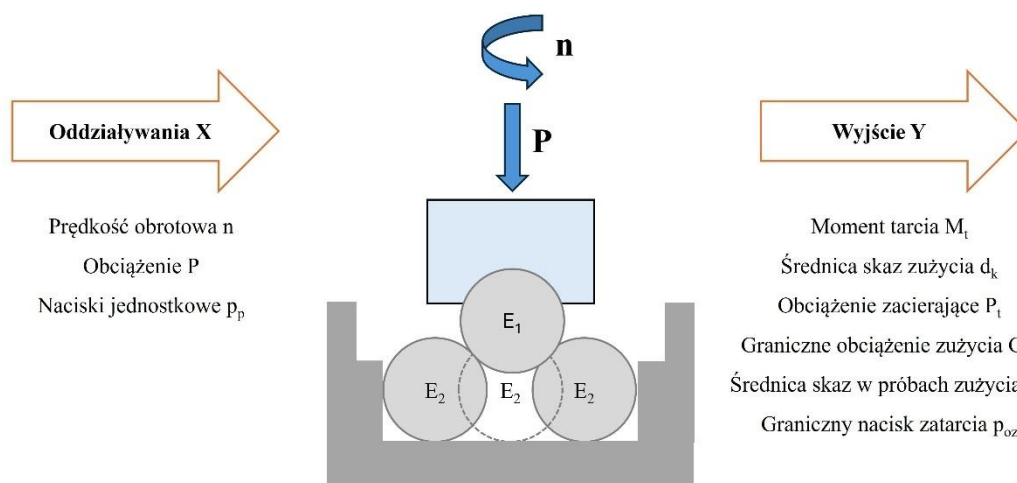
lub 10 mm. Test rozpoczynał się w momencie, gdy stolik znajdował się w środku zadanego skoku ślizgowego. Maksymalna prędkość ślizgowa występowała w tym punkcie, a minimalna (zerowa) była osiągana na krańcach zadanego odcinka testowego. Węzeł tarcia obciążony był pionową siłą (P), przy której początkowe naciski jednostkowe (p_p) były zbliżone do tych uzyskiwanych w węźle aparatu czterokulowego podczas oznaczania granicznego obciążenia zużycia G_{oz} . Podczas testów rejestrowano siłę tarcia (F_t) i siłę obciążającą (F_p), na podstawie których wyznaczano współczynnik tarcia (μ). Po każdym teście określano średnicę skazy zużycia na kuli (d_k) oraz objętość zużycia na płytce testowej (Z_p). Model systemu tribologicznego urządzenia UNMT w konfiguracji dedykowanej dla ruchu posuwisto-zwrotnego przedstawiono na rysunku 3.8. Opis stanowiska badawczego oraz metodykę badań zawarto w punkcie 4.2.1.



Rys. 3.8. Model systemu tribologicznego zestawu UNMT (ruch posuwisto-zwrotny)

W systemie tribologicznym aparatu czterokulowego T-02 występowały cztery identyczne kule stalowe. Jedna z kul (element E_1) była zamocowana w uchwycie obracającym się z zadaną prędkością obrotową (n). Trzy dolne kule (elementy E_2) były nieruchome i znajdowały się w naczyniu z środkiem smarnym. Rozkład sił w węźle tarcia aparatu czterokulowego T-02 odpowiadał układowi czworoscianu foremego. Każda z dolnych kul była obciążona siłą (P_{1a}) równą $0,408 \cdot P$, gdzie (P) oznaczało obciążenie zadane w danym teście tribologicznym. Podczas badań na aparacie czterokulowym zadawano prędkość obrotową (n) górnej kuli oraz pionowe obciążenie (P), które mogło być stałe lub zmienne. Jednocześnie określano początkowe naciski jednostkowe (p_p). Wynikiem każdego testu był wykres obrazujący zmiany wartości momentu tarcia (M_t) w funkcji czasu oraz średnia średnica skaz zużycia (d_k), określająca średnie zużycie tribologiczne trzech dolnych kul stalowych. Na podstawie zarejestrowanych danych wyznaczano parametry normatywne (obciążenie zacierające P_t ,

graniczne obciążenie zużycia G_{oz} , średnią średnicę skaz w próbie zużycia D_z) i nienormatywne (graniczny nacisk zatarcia p_{oz}), które określały właściwości smarnościowe smarów plastycznych. Model systemu tribologicznego aparatu czterokulowego przedstawiono na rysunku 3.9. Opis stanowiska badawczego i metodykę badań zawarto w punkcie 4.2.3.

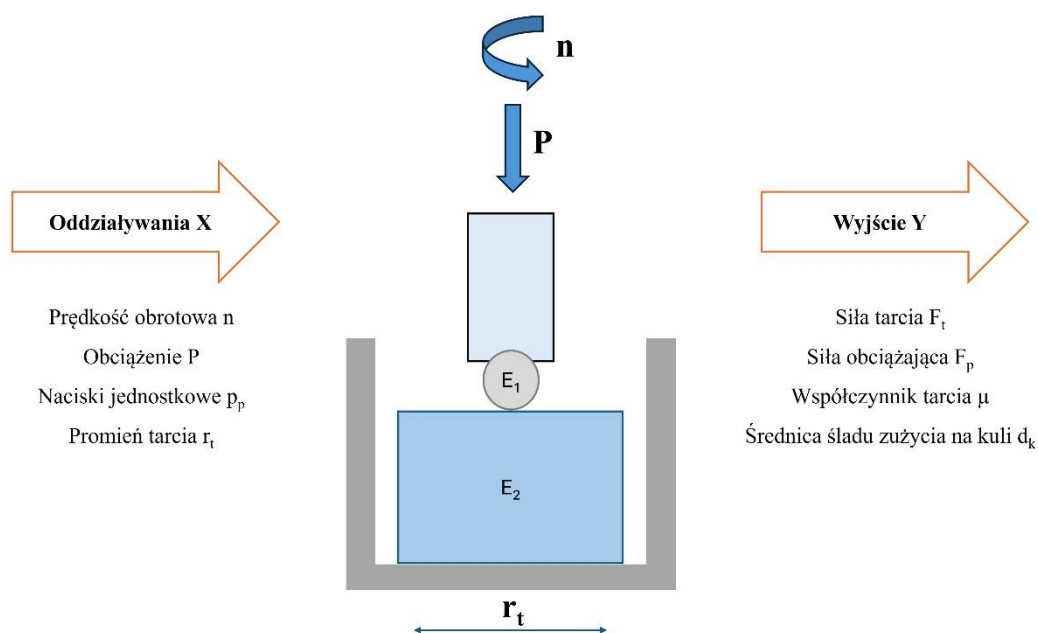


Rys. 3.9. Model systemu tribologicznego aparatu czterokulowego

W trzecim systemie tribologicznym badanym w niniejszej pracy zastosowano skojarzenie kula–tarcza (ball–on–disc). Kula (element E_1) była zamocowana w nieruchomym uchwycie. Tarcza pomiarowa (element E_2), umieszczona w pojemniku przeznaczonym na środek smarny, obracała się z zadaną prędkością obrotową (n), która zmieniała się w kolejnych etapach testu. Proces tarcia był realizowany na stałym promieniu okręgu (r_t) równym 15 mm, przy stałym zadanym obciążeniu (P). Na wyjściu tego systemu tribologicznego uzyskiwano wartości współczynnika tarcia (μ) przy określonej prędkości obrotowej, służące do wyznaczania charakterystyk Stribeck. Wartości tego parametru obliczano na podstawie zarejestrowanych wartości siły tarcia (F_t) i siły obciążającej (F_p). Po każdym teście mierzono średnicę śladu zużycia (d_k) powstałego na kuli stalowej. Model systemu tribologicznego urządzenia UNMT w konfiguracji dedykowanej dla ruchu obrotowego przedstawiono na rysunku 3.10. Opis stanowiska badawczego i metodykę badań przedstawiono w punkcie 4.2.4.

Elementem każdego z przedstawionych systemów tribologicznych był smar plastyczny, pełniący rolę substancji smarującej (S). Większość badanych smarów zawierała heksagonalny azotek boru. Zarówno właściwości indywidualne tych smarów (temperatura kroplenia, konsystencja, stabilność mechaniczna), jak i właściwości zespołowe (lepkość strukturalna, parametry tribologiczne) zależały od rodzaju

zastosowanego dodatku. W związku z tym konieczne było rozpoznanie nie tylko właściwości smaru bazowego, lecz także właściwości fizykochemicznych czterech rodzajów heksagonalnego azotku boru zastosowanych w niniejszej pracy. Badania właściwości tribologicznych smarów plastycznych w każdym systemie tribologicznym przeprowadzono w standardowych warunkach laboratoryjnych. Tym samym, atmosfera tarcia (A), składająca się z powietrza oraz ewentualnych lotnych składników substancji smarujących, nie miała istotnego wpływu na przebieg procesów tribologiczne.



Rys. 3.10. Model systemu tribologicznego zestawu UNMT (ruch obrotowy)

Podczas procesów tarcia, zużywania i smarowania, zachodzących między elementami każdego z systemów tribologicznych, występowały określone relacje. Jak wcześniej zaznaczono, wszystkie badania przeprowadzono w typowych warunkach laboratoryjnych, dlatego wpływ atmosfery tarcia (A) na wyniki badań był pomijalny. Elementy (E_1 i E_2), tworzące skojarzenia trące w każdym z systemów tribologicznych, były jednorodne. Zatem kluczowy wpływ na wartości parametrów tribologicznych uzyskiwanych na wyjściu każdego systemu miała substancja smarująca (S), czyli smar plastyczny. Wobec tego, w oparciu o wyniki zrealizowanych w trzech etapach badań tribologicznych, możliwe było porównanie właściwości różnych smarów plastycznych. Tym samym, możliwe było również określenie wpływu nanocząstek i mikrocząstek heksagonalnego azotku boru na właściwości tribologiczne smarów plastycznych, co w pełni odpowiadało celowi niniejszej pracy.

3.3.5. Elementy węzłów tribologicznych

Podczas testów w ruchu posuwisto-zwrotnym w tribotesterze UNMT węzeł tarcia tworzyło skojarzenie kula–płaszczyzna. Płytki testowe, pełniące rolę płaszczyzny, wykonano ze stali narzędziowej do pracy na zimno, zgodnie z normą [35]. Twardość tych płytek wynosiła około 62 HRC, a chropowatość opisana parametrem R_a mieściła się w zakresie 0,01–0,02 μm . Normatywny [35] skład chemiczny tej stali przedstawiono w tabeli 3.3. Podobny udział poszczególnych pierwiastków powinna wykazywać stal NC4 [99]. Skład ten jest również zbliżony do wartości określonych w obowiązującej normie [101] dotyczącej stali 102Cr6.

Tabela 3.3. Stale narzędziowe do pracy na zimno – skład chemiczny według [35, 99, 101]

Pierwiastek	Zawartość (% masy)		
	Stal SHH15	Stal NC4	Stal 102Cr6
C	0,95–1,05	0,95–1,10	0,95–1,10
Mn	0,25–0,45	0,15–0,45	0,25–0,45
Si	0,17–0,37	0,15–0,40	0,15–0,35
P	$\leq 0,027$	$\leq 0,030$	-
S	$\leq 0,020$	$\leq 0,030$	-
Cr	1,30–1,65	1,30–1,65	1,35–1,60
Cu	$\leq 0,025$	-	-
Ni	$\leq 0,030$	-	-
Ti	$\leq 0,01$	-	-
O	$\leq 0,002$	-	-

Przeciwpróbkę w układzie pracującym w ruchu posuwisto-zwrotnym stanowiły kule (Prema SA, Jawczyce, Polska) o średnicy $\sim 3,2$ mm, wykonane ze stali łożyskowej 100Cr6. Kule te charakteryzowały się twardością w zakresie 63–67 HRC. Normatywny [102] skład chemiczny tego gatunku stali przedstawiono w tabeli 3.4. Należy zaznaczyć, że wskazana norma dopuszcza niewielkie różnice w zawartości węgla, krzemu i siarki, które mogą być ustalone w porozumieniu z nabywcą. Na podobnej zasadzie dopuszczalna jest także zawartość wapnia i tytanu.

W aparacie czterokulowym węzeł tarcia stanowiły kule o średnicy 12,7 mm, wykonane ze stali łożyskowej 100Cr6. Do badań wykorzystano kule z jednej partii produkcyjnej (TN POLSKA, Kraśnik, Polska), przeznaczone do normatywnych testów na aparacie czterokulowym. Twardość tych kul wynosiła 63,4 HRC, a chropowatość (R_a) była równa 0,006 μm [20]. Skład chemiczny kul, zadeklarowany przez producenta [20], wskazano w tabeli 3.4. Porównano go z wymaganiami normatywnymi dla stali 100Cr6 [102]. Kule zakupiono w okresie obowiązywania normy [102], dlatego skład

chemiczny stali 100Cr6, przedstawiony w tabeli 3.4, pochodzi z tego dokumentu. Takie właśnie wymagania dotyczące kul stalowych opisano w normie [98] odnoszącej się do badań na aparacie czterokulowym. Standardy te zawarto również w innych dokumentach dotyczących badań na tym urządzeniu [97, 100], jednak nie odbiegają one istotnie od zaleceń normy [102]. Dane przedstawione przez producenta w certyfikacie [20] były zatem zgodne ze standardami normatywnymi.

Tabela 3.4. Skład chemiczny kul ze stali 100Cr6 przeznaczonych do badań na aparacie czterokulowym – porównanie z wymaganiami normatywnymi [20, 102]

Pierwiastek	Zawartość (% masy)	
	Stal 100Cr6	Certyfikat producenta
C	0,93–1,05	1,02
Mn	0,25–0,45	0,33
Si	0,15–0,35	0,25
P	≤0,025	0,011
S	≤0,015	0,001
Cr	1,35–1,60	1,57
Mo	≤0,10	0,02
Al	≤0,050	-
Cu	≤0,30	-
Ni	-	0,03
O	≤0,0015	-

W badaniach mających na celu uzyskanie charakterystyk Stribecka przy ruchu obrotowym zastosowano skojarzenie kula–tarcza. Tarczę wykonano ze stali narzędziowej 145Cr6 do pracy na zimno, a jego powierzchnię przygotowano do chropowatości $R_a = 0,05 \pm 0,008 \mu\text{m}$. Ten rodzaj stali odpowiada gatunkowi NC6, a jego normatywny skład chemiczny przedstawiono w tabeli 3.5, zgodnie z normą [99]. Kula stosowana w tych badaniach była identyczna jak ta używana w testach wykonywanych w ruchu posuwisto-zwrotnym.

Tabela 3.5. Normatywny skład chemiczny stali NC6 [99]

Pierwiastek	C	Mn	Si	P	S	Cr	V
Zawartość (% masy)	1,30–1,45	0,40–0,70	0,15–0,40	≤0,030	≤0,030	1,30–1,65	0,10–0,25

4. Metodyki badawcze

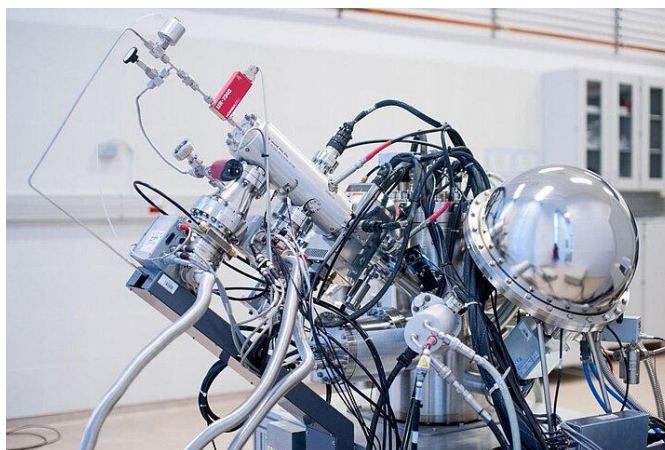
4.1. Metodyki badań właściwości heksagonalnego azotku i bazowych smarów plastycznych

4.1.1. Metodyki badań właściwości heksagonalnego azotku boru

4.1.1.1. Metodyka badań stanów chemicznych pierwiastków występujących na powierzchni próbek heksagonalnego azotku boru

W początkowej fazie badań, mających na celu identyfikację właściwości fizykochemicznych analizowanych materiałów, przeprowadzono analizę stanów chemicznych pierwiastków obecnych na ich powierzchniach. Wykorzystano do tego metodę spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego (XPS). Intencją tych badań było określenie jakościowego i ilościowego składu chemicznego powierzchni próbek oraz wykrycie ewentualnych zanieczyszczeń.

Badania zrealizowano z wykorzystaniem spektrometru PHI 5000 VersaProbe II Scanning XPS Microprobe (ULVAC-PHI, Chigasaki, Japonia), znajdującego się w Akademickim Centrum Materiałów i Nanotechnologii Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Urządzenie przedstawiono na rysunku 4.1.



Rys. 4.1. Spektrometr PHI VersaProbeII

(Akademickie Centrum Materiałów i Nanotechnologii, AGH, Kraków) [46]

W spektrometrze zastosowano monochromatyczne promieniowanie rentgenowskie linii Al K α (1486,6 eV). Wiązka promieniowania została zogniskowana do plamki o średnicy 100 μm i skanowała powierzchnię próbki na obszarze o wymiarach 400×400 μm . Dla każdego miejsca pomiarowego zarejestrowano jedno widmo szerokokresowe odpowiadające energii z przedziału od 0 do 1300 eV z niską zdolnością

rozdzielczą (0,5 eV) oraz widma wysokorozdzielcze (0,1 eV) w zakresie linii: C 1s, O 1s, B 1s oraz N 1s.

W celu neutralizacji ładunku powierzchniowego zastosowano naświetlanie próbki wiązką niskoenergetycznych elektronów (1 eV) oraz jonów argonu (7 eV Ar⁺), co pozwoliło utrzymać stały potencjał powierzchniowy mimo emisji fotoelektronów. Wartość próżni w trakcie pomiaru oscylowała wokół 2×10^{-9} mbar. Dopasowanie linii widmowych przeprowadzono za pomocą oprogramowania PHI Multipak (v.9.9.0.8), przy czym tło odejmowano metodą Shirley [130]. Zastosowana geometria pomiarowa skutkowałą głębokością analizy rzędu 5 nm.

4.1.1.2. Metodyka badań struktury krystalicznej heksagonalnego azotku boru

W celu identyfikacji struktury krystalicznej próbek analizowanego materiału przeprowadzono badania z użyciem metody dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD). Eksperymenty zrealizowano przy użyciu dyfraktometru Rigaku Ultima IV (Rigaku, Tokio, Japonia), znajdującego się na wyposażeniu Instytutu Inżynierii Materiałowej Wydziału Nowych Technologii i Chemii WAT. Widok tego urządzenia przedstawiono na rysunku 4.2.



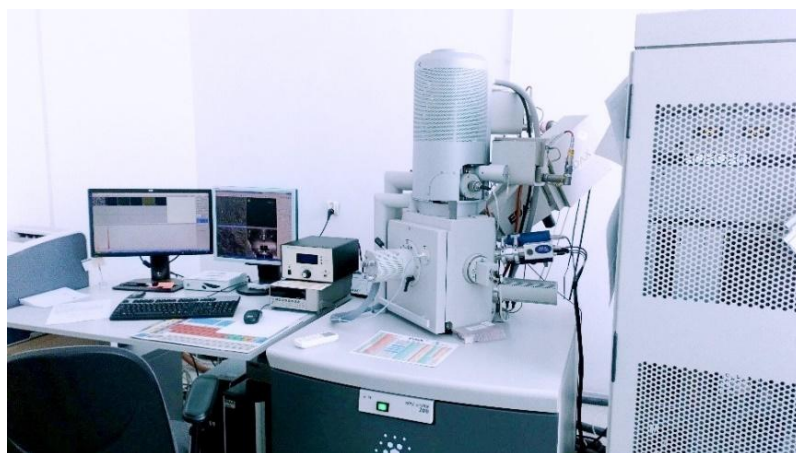
Rys. 4.2. Dyfraktometr rentgenowski Rigaku Ultima IV
(Instytut Inżynierii Materiałowej, WAT)

Dyfraktometr był wyposażony w lampę anodową z kobaltu ($\lambda=1,78 \text{ \AA}$) i pracował przy parametrach: 40 mA, 40 kV oraz prędkości skanowania $1^\circ/\text{min}$. Do charakteryzacji zastosowano optykę wiązki poprzecznej (CBO), geometrię wiązki równoległej oraz szybki licznik liniowy (Detex Ultra), który umożliwiał uzyskanie wzorów o bardzo małych poziomach promieniowania K β . Próbkę umieszczano w standardowym, szklanym, nieobrotowym uchwycie. Analizę wyników przeprowadzono na podstawie

uzyskanych dyfraktogramów, korzystając z oprogramowania PDXL (Rigaku) oraz bazy danych PDF4+2021 [16]. Uzyskane dane dyfrakcyjne odniesiono zatem do wzorców, które pozwoliły na identyfikację struktur krystalicznych poprzez określenie grup przestrzennych i przypisanie materiałów do układów krystalograficznych.

4.1.1.3. Metodyka badań morfologii i rozmiarów cząstek heksagonalnego azotku boru

Obrazowanie cząstek h-BN przeprowadzono z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego Nova NanoSEM 200 (obecnie Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) znajdującego się w Instytucie Ceramiki i Materiałów Budowlanych (Sieć Badawcza Łukasiewicz) w Warszawie. Urządzenie przedstawiono na rysunku 4.3.



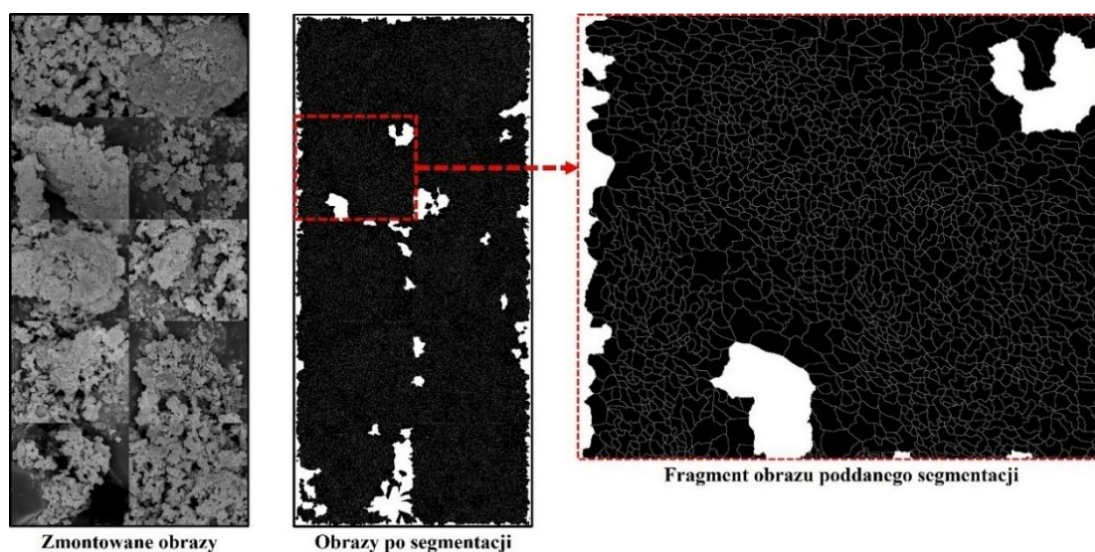
Rys. 4.3. Skaningowy Mikroskop Elektronowy Nova NanoSEM 200
(Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Warszawa)

Mikroskop był wyposażony w detektor wewnątrzsoczewkowy TLD, pracujący przy napięciu wiązki 15 kV. Próbkę do badań przygotowano poprzez ostrożne rozsypanie niewielkiej ilości proszku na taśmę pokrytą klejem węglowym. W celu uzyskania obrazów mikroskopowych o lepszej jakości preparaty napyłono cienką warstwą złota.

Szczegółową analizę rozmiarów cząstek przeprowadzono metodą analizy obrazu, przyjmując powszechnie stosowany w inżynierii materiałowej sposób określania średnicy ekwiwalentnej elementów strukturalnych. W bieżącej analizie za elementy te uznano pojedyncze cząstki heksagonalnego azotku boru.

Obrazy cząstek pochodzących z próbek A, B i C uzyskano przy rozdzielczości 2,91 nm na piksel, dla cząstek z próbki D rozdzielczość wynosiła 147,00 nm na piksel. Zarejestrowane obrazy, charakteryzujące się rozmiarem 2048×1768 pikseli, poddano następnie analizie przy użyciu oprogramowania ImageJ. W tym celu dokonano

segmentacji obrazów, identyfikując obiekty odpowiadające obrysom cząstek. Przykład segmentacji mikroobrazów uzyskanych dla próbki A przedstawiono na rysunku 4.4.



Rys. 4.4. Przykład segmentacji obrazów mikroskopowych na obiekty

Cząstki, których granice nie były możliwe do jednoznacznego zidentyfikowania, zostały pominięte w analizie. Na przekształconych obrazach takie obszary oznaczono białym kolorem (rys. 4.4). W trakcie analizy zastosowano ramkę pomiarową, standardowo wykorzystywaną w inżynierii materiałowej do analizy rozmiarów elementów struktury. W analizie pominięto cząstki, które przecinały obrys ramki pomiarowej. Powierzchnie takich cząstek także oznaczono białym kolorem (rys. 4.4). Obiekty uzyskane w wyniku opisanych przekształceń odpowiadały kształtem i powierzchnią obiektom rzeczywistym, tj. cząstkom heksagonalnego azotku boru. Po przetworzeniu obrazów uzyskano dane dotyczące powierzchni pojedynczych cząstek.

Zgromadzone dane przetworzono następnie w skrypcie GrainSizeTools [77], gdzie powierzchnię cząstek przeliczono na ekwiwalentne koło o tej samej powierzchni. Dla każdego z tych zastępczych kół wyznaczono średnicę ekwiwalentną, a uzyskane wyniki przedstawiono w postaci histogramów rozmiarów cząstek. Dane te zostały poddane estymacji metodą wygładzenia jądrowego z wykorzystaniem zasady Silvermana. Tak uzyskane krzywe naniesiono na histogramy (rys. 5.5).

Wyznaczono średnie arytmetyczne wartości średnic ekwiwalentnych dla każdej z próbek, które oznaczono jako D_{BN} . Przyjmując, że średnica zastępcza D_{BN} odpowiada średnicy kuli, w kolejnym etapie analizy obliczono objętość każdej z tych kul i wyznaczono średnicę zastępczą D_{50} , dla której mniejsze i większe od niej cząstki stanowiły połowę całkowitej objętości danej próbki heksagonalnego azotku boru.

4.1.1.4. Metodyka badania struktury porowatej cząstek heksagonalnego azotku boru

Izotermie adsorpcji azotu wyznaczono w temperaturze -196°C za pomocą analizatora adsorpcyjnego ASAP 2020 (Accelerated Surface Area and Porosimetry System) firmy Micromeritics (Norcross, GA, USA), który znajduje się w laboratorium Instytutu Chemii WTC WAT. Urządzenie przedstawiono na rysunku 4.5.



Rys. 4.5. Objętościowy analizator adsorpcyjny ASAP 2020
(Instytut Chemii, WAT)

Aparat był wyposażony w trzy rodzaje reduktorów ciśnienia, tj. 1000 mm Hg, 10 mm Hg i 1 mm Hg, co zapewniło dużą dokładność i precyzję pomiarów, nawet dla stosunkowo małych ciśnień względnych rzędu 10^{-2} . Doświadczalne izotermie adsorpcji wyznaczono w szerokim zakresie ciśnień względnych od około 10^{-2} do 0,99, stosując azot o czystości 99,999%. Przed wykonaniem pomiarów adsorpcyjnych każdą próbkę odgazowywano w temperaturze 200°C przez 2 godziny.

Powierzchnię właściwą S_{BET} cząstek określono metodą Brunauera, Emmetta i Teller (BET), którzy zaproponowali równanie w postaci [19]:

$$a = \frac{a_m C \frac{p}{p_0}}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \left[1 + (C-1) \frac{p}{p_0}\right]}, \quad (4.1)$$

gdzie:

a – całkowita objętość zaadsorbowanego gazu pod ciśnieniem p [cm^3 STP g^{-1}],

p_0 – prężność pary nasyconej adsorbentu,

$\frac{p}{p_0}$ – ciśnienie względne,

a_m – pojemność monowarstwy (objętość zaadsorbowanego gazu dla monowarstwy) [cm^3 STP g^{-1}],

C – stała równowagi adsorpcji.

Równanie BET można przedstawić także w kierunkowej postaci ($y=ax+b$) funkcji liniowej [31]:

$$\frac{\left(\frac{p}{p_0}\right)}{a\left(1-\frac{p}{p_0}\right)} = \frac{1}{a_m C} + \left(\frac{C-1}{a_m C}\right) \frac{p}{p_0}. \quad (4.2)$$

Za pomocą powyższej zależności aproksymowano dane doświadczalne w wybranym zakresie ciśnienia względnego, w którym izotermy wykazywały niemal liniowy charakter. Przedstawienie izoterm adsorpcji w takiej postaci umożliwiło wyznaczenie parametrów funkcji liniowej, w oparciu, o które obliczono pojemność monowarstwy a_m i stałą równowagi adsorpcji C według zależności [31]:

$$a_m = \frac{1}{a+b}, \quad (4.3)$$

$$C = \frac{a}{b} + 1. \quad (4.4)$$

Znając powierzchnię zajmowaną w monowarstwie przez pojedynczy atom lub cząsteczkę adsorbentu (powierzchnię siadania) ω , powierzchnię właściwą S_{BET} wyznaczono z zależności [31]:

$$S_{BET} = a_m \cdot \omega \cdot N_A, \quad (4.5)$$

gdzie:

a_m – pojemność monowarstwy [mol STP g^{-1}],

N_A – liczba Avogadro – $6,0228 \cdot 10^{23}$ [cząsteczek/mol],

ω – powierzchnia siadania – dla azotu: $0,162 \cdot 10^{-18}$ [m^2].

Całkowitą objętość porów V_t określono w odniesieniu do jednego punktu izoterm adsorpcji azotu, odpowiadającego ciśnieniu względnemu $p \cdot p_0^{-1} \approx 0,99$ [36]:

$$V_t = 0,0015468 \cdot a_{\frac{p}{p_0}=0,99}, \quad (4.6)$$

gdzie:

0,0015468 – mnożnik pozwalający przeliczyć adsorpcję w $\text{cm}^3 \text{ STP g}^{-1}$ na objętość porów materiału (objętość wypełniającego je azotu) w $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$,

$a_{\frac{p}{p_0}=0,99}$ – adsorpcja azotu wyznaczona dla badanego materiału porowatego przy ciśnieniu względnym wynoszącym około 0,99.

Funkcje rozkładu objętości porów wyznaczono na podstawie izoterm adsorpcji azotu, stosując metodę nielokalnej teorii funkcjonu gęstości (2D-NLDFT) dla porów w kształcie szczeliny węglowej przy założeniu energetycznej niejednorodności i geometrycznego pofałdowania ścian porów przedstawioną w pracy [52]. Obliczenia

przeprowadzono za pomocą programu numerycznego SAIEUS (Simulation and Analysis of Isotherms for Estimating the Uniqueness of Surfaces) [112], uzyskując w efekcie funkcje rozkładu objętości porów, umożliwiające określenie rozmiarów porów.

4.1.2. Metodyka badań właściwości reologicznych bazowych smarów plastycznych

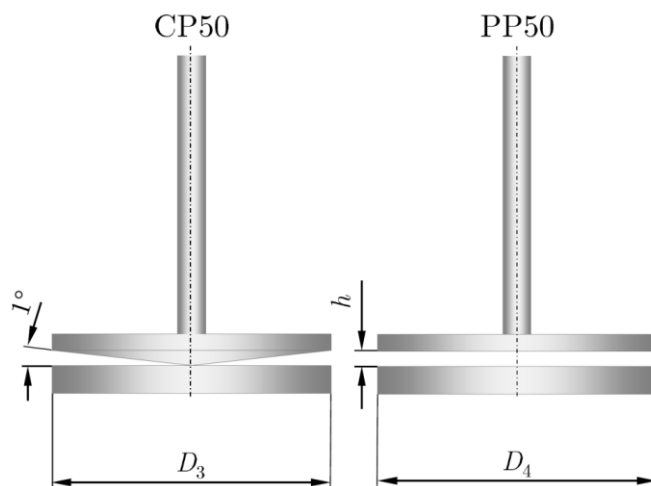
Pomiary reologiczne zrealizowano z użyciem reometru rotacyjnego Anton Paar MCR 302e (Anton Paar, Graz, Austria), znajdującego się w laboratorium Wydziału Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Warszawskiej. Poglądowy widok urządzenia przedstawiono na rysunku 4.6. W badaniach wykorzystano układy pomiarowe płytka–płytką (PP50) oraz stożek–płytką (CP50), których geometrię przedstawiono na rysunku 4.7. Średnice D_3 i D_4 wynosiły 50 mm. W przypadku układu PP50 wysokość szczeliny pomiarowej h wynosiła 1 mm. W dolnej płytce wbudowany był moduł Peltiera, umożliwiający utrzymanie jednolitej temperatury na powierzchni układu.

Dla smarów litowych zastosowano układ stożek–płytką, natomiast dla smaru wapniowego płytka–płytką. Konieczność zastosowania dwóch różnych geometrii pomiarowych wynikała z istotnych różnic w konsystencji próbek. Smar wapniowy charakteryzował się znacznie wyższą lepkością, co uniemożliwiało jego prawidłowe rozmieszczenie w układzie stożek–płytką. Wąska szczelina tego układu, wynikająca z geometrii stożka, sprzyjała nierównomiernemu rozkładowi próbki oraz powodowała poślizg i wypływanie materiału spod wrzeciona. Z tego względu zastosowano układ płytka–płytką, który dzięki większej szczelinie umożliwił bardziej równomierne rozmieszczenie smaru i zapewnił stabilne warunki pomiarowe.



Rys. 4.6. Reometr Anton Paar 302 e

(Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska)



Rys. 4.7. Schematy układów pomiarowych stosowanych w pomiarach reologicznych

Pomiary reologiczne przeprowadzono w temperaturze w 25°C . W przypadku badań smarów litowych, temperaturę układu pomiarowego ustawiono na zadaną wartość, po czym do układu naniesiono około 1 ml smaru plastycznego. Po opuszczeniu wrzeciona usunięto nadmiar smaru, który wypłynął pod wpływem nacisku. Następnie układ pozostawiono na 5 minut w celu wyrównania temperatury próbki do poziomu 25°C . W przypadku smaru wapniowego, dla którego zastosowano układ płytka–płytką, konieczne było wcześniejsze podgrzanie próbki do 55°C , aby umożliwić opuszczenie wrzeciona do pozycji pomiarowej. Następnie temperaturę próbki obniżono do 25°C , co umożliwiło rozpoczęcie właściwego pomiaru. Zastosowano przy tym 2 ml smaru wapniowego.

Analizę właściwości reologicznych smarów bazowych przeprowadzono w zakresie szybkości ścinania od 1 do 100 s^{-1} . Przyjęto logarytmiczny rozkład punktów pomiarowych w tym przedziale, z krokiem co 0,1 dekady w skali logarytmicznej. Dla każdej z badanych próbek, na podstawie trzech wykonanych pomiarów, określono średnie zmiany lepkości w funkcji szybkości ścinania.

4.2. Metodyki badań właściwości tribologicznych smarów plastycznych

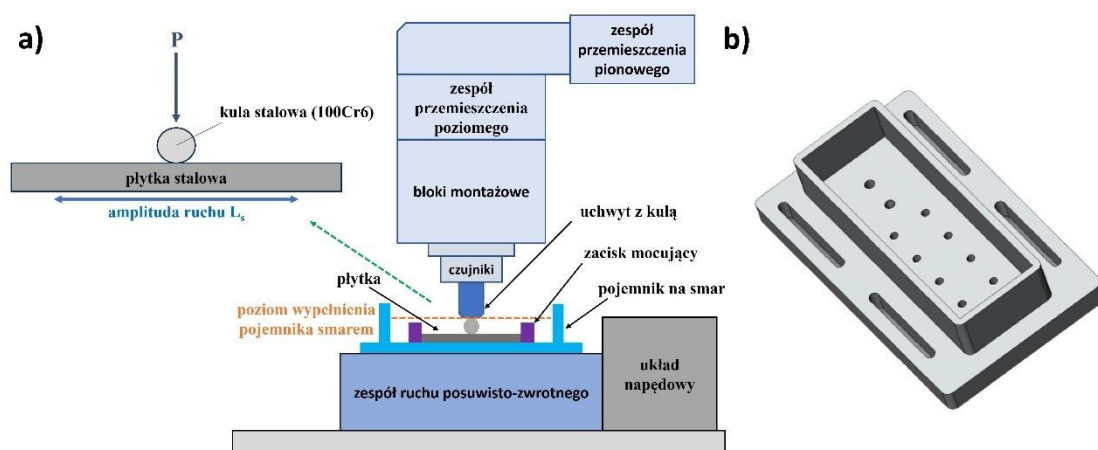
4.2.1. Metodyka badań oporów tarcia i zużycia w ruchu posuwisto-zwrotnym na UNMT

Badania tarcia i zużycia w warunkach ruchu posuwisto-zwrotnego przeprowadzono z wykorzystaniem zestawu UNMT, znajdującego się w Zakładzie Materiałów Pędnych i Smarów WIM WAT. Podczas formułowania metodyki badań

zwrócono uwagę na powiązania między warunkami badań w triboteście UNMT a standardowym aparatem czterokulowym.

W normie ASTM G133 [10], opisującej metodykę badań w skojarzeniu trącym kula–płaszczyzna, wskazano procedurę B, dotyczącą badań z udziałem środka smarnego. W zaprezentowanym w tym dokumencie przykładowym stanowisku badawczym problem smarowania rozwiązano poprzez zastosowanie pojemnika na środek smarny, w którym zanurzone powinny być elementy pary ciernej. Zauważono, że takie rozwiązanie jest zbliżone do stosowanego w standardowym aparacie czterokulowym, w przypadku, którego pomiary realizowane są przy zanurzeniu dolnych kul badawczych oraz części kuli górnej w środku smarnym.

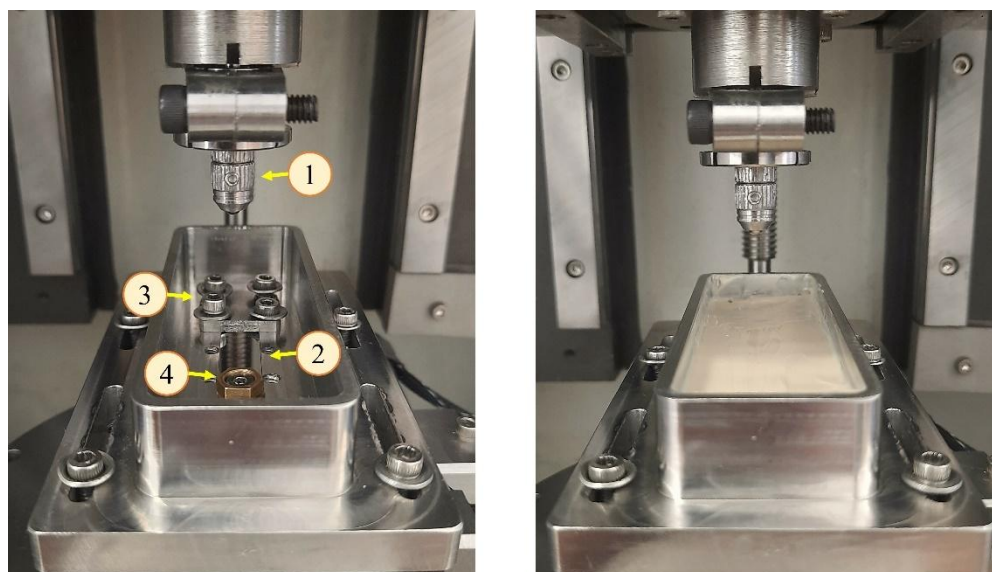
Oprządkowanie dostępnego zestawu UNMT nie zawierało odpowiedniego pojemnika na środek smarny. W związku z tym opracowano koncepcję takiego rozwiązania (rys. 4.8). W pierwszym etapie opracowano projekt pojemnika w programie komputerowym, mając na uwadze uwarunkowania konstrukcyjne UNMT. Następnie podjęto działania związane z jego wykonaniem ze stali austenitycznej AISI 304. Wewnątrz pojemnika zaplanowano gwintowane otwory, umożliwiające zamocowanie płytki, stanowiącej element układu ciernej. Po umieszczeniu płytki w pojemniku nanoszono smar plastyczny, a następnie wstrząsano nim w celu usunięcia pęcherzyków powietrza. Powierzchnię smaru starannie wygładzano stalową łopatką. Przygotowany w ten sposób układ montowano do zespołu ruchu posuwisto-zwrotnego.



Rys. 4.8. Koncepcja pojemnika na smar opracowana dla testów przy ruchu posuwisto-zwrotnym na UNMT: a) poglądowy schemat umiejscowienia pojemnika w testerze, b) pojemnik na smar – widok z programu komputerowego

Położenie pojemnika w osi Y można było precyzyjnie regulować za pomocą szyn, przewidzianych w projekcie. Przesunięcie w osi X realizowano dzięki układowi

ruchu poziomego, co z kolei pozwalało na dokładne ustawienie kuli względem płytki. Całość była sterowana za pośrednictwem oprogramowania urządzenia UNMT. Widok zamontowanego pojemnika przedstawiono na rysunku 4.9.



Rys. 4.9. Pojemnik na smar (ruch posuwisto-zwrotny):

1) uchwyt z kulą, 2) płytka testowa, 3) zacisk mocujący, 4) śruba mimośrodowa

W celu oceny funkcjonalności rozwiązania przeprowadzono testy próbne. Wyniki potwierdziły, że dzięki zastosowaniu pojemnika podczas pomiarów nie dochodziło do odpływu smaru plastycznego ze strefy tarcia, co potwierdziły zarówno obserwacje w czasie testów, jak i uzyskane charakterystyki współczynnika tarcia w funkcji czasu. W związku z osiągnięciem zamierzonego rezultatu, badania właściwości tribologicznych smarów plastycznych przy ruchu posuwisto-zwrotnym na UNMT przeprowadzono z wykorzystaniem specjalnie opracowanego pojemnika.

Drugim aspektem podobieństwa między badaniami realizowanymi w ruchu posuwisto-zwrotnym na UNMT a testami prowadzonymi na aparacie czterokulowym były wartości początkowych nacisków jednostkowych występujących między elementami pary ciernej. Ich wartości określono według następujących zależności [110]:

1. Aparat czterokulowy:

- styk kula–kula,
- obciążenie P_a zgodnie z tabelą 4.1,
- zgodnie z rozkładem sił w węźle tarcia: $P_{1a}=0,408 P$,
- średnica kuli $D_a=12,7 \text{ mm} = 0,0127 \text{ m}$,
- moduł sprężystości wzdłużnej Younga $E_a=210 \text{ GPa}$,
- współczynnik Poissona $\nu_a=0,3$.

Wzór na obliczenie początkowych nacisków jednostkowych dwóch kul aparatu czterokulowego:

$$p_{max} = 0,918 \cdot \sqrt[3]{\frac{P_{1a} \cdot E_a^2}{D_a^2 \cdot (1-\nu_a^2)^2}} [N \cdot m^{-2}], \quad (4.7)$$

gdzie:

P_{1a} – całkowite obciążenie styku [N],

D_a – średnica stykających się kul [m],

E_a – moduł sprężystości wzdłużnej Younga [$N \cdot m^{-2}$],

ν_a – współczynnik Poissona stykających się kul.

2. Tester UNMT:

- styk kula–płaszczyzna,
- obciążenie P_u zgodnie z tabelą 4.1,
- średnica kuli $D_u = 3,2 \text{ mm} = 0,0032 \text{ m}$,
- moduł sprężystości wzdłużnej Younga $E_u = 210 \text{ GPa}$,
- współczynnik Poissona $\nu_u = 0,3$.

Wzór na obliczenie początkowych nacisków jednostkowych w węźle tarcia UNMT (przy założeniu równych wartości E i ν dla obu stalowych elementów pary ciernej):

$$p_{max} = 0,918 \cdot \sqrt[3]{\frac{P_u \cdot E_u^2}{4 \cdot D_u^2 \cdot (1-\nu_u^2)^2}} [N \cdot m^{-2}], \quad (4.8)$$

gdzie:

P_u – całkowite obciążenie styku [N],

D_u – średnica kuli [m],

E_u – moduł sprężystości wzdłużnej Younga [$N \cdot m^{-2}$],

ν_u – współczynnik Poissona.

Wykorzystując przedstawione wzory, obliczono wartości początkowych nacisków jednostkowych dla wybranych obciążeń, zadawanych podczas oznaczania granicznego obciążenia zużycia G_{oz} oraz stosowanych w badaniach wykonywanych w ruchu posuwisto-zwrotnym na UNMT. Wyniki obliczeń zestawiono w tabeli 4.1.

Początkowe naciski jednostkowe występujące przy obciążeniu 1470,99 N pomiędzy dwiema kulami aparatu czterokulowego były niemal równe początkowym naciskom jednostkowym, które występowały w styku kula–płaszczyzna przy obciążeniu 150 N w urządzeniu UNMT. Analogiczną zależność zaobserwowano dla obciążenia 980,66 N (aparat czterokulowy) oraz 100 N (UNMT), jak również dla 490,33 N (aparat czterokulowy) i 50 N (UNMT). Kierując się tą zbieżnością wartości nacisków,

badania w ruchu posuwisto-zwrotnym postanowiono wykonać przy obciążeniach 50 N, 100 N oraz 150 N.

Tabela 4.1. Początkowe naciski jednostkowe w węzłach tarcia stosowanych tribotesterów

Tribotester	Obciążenie [N]	Początkowe naciski jednostkowe [MPa]
Aparat czterokulowy	490,33	3710,86
	980,66	4675,40
	1470,99	5351,99
UNMT	50	3691,17
	100	4650,59
	150	5323,60

Badania tarcia i zużycia przy ruchu posuwisto-zwrotnym wykonano w dwóch wariantach testowych (tabela 4.2). Metodyka badań w pierwszym z nich bazowała na procedurze B opisanej w normie [10]. Nie uzyskano jednak pełnej zgodności ze wskazaną procedurą. Wykorzystano kulę o średnicy 3,2 mm zamiast 4,76 mm, co było podyktowane dostępnością uchwytów do zestawu UNMT. Dodatkowo, ze względu na wymagane początkowe naciski jednostkowe, zastosowano inne wartości obciążeń (50 N, 100 N oraz 150 N) niż wskazane w przytoczonej normie. Z uwagi na ograniczenia dostępnego testera, nie wykonano badań w podwyższonej temperaturze. Na podstawie wskazań normatywnych zastosowano natomiast amplitudę ruchu kuli po płycie testowej wynoszącą 10 mm oraz częstotliwość oscylacyjną równą 10 Hz. Droga tarcia w teście realizowanym w tych warunkach wynosiła 400 m, a prędkość liniowa w środkowym położeniu $0,2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Tabela 4.2. Warunki badań oporów tarcia i zużycia przy ruchu posuwisto-zwrotnym na UNMT

Parametr	Jednostka	Wariant 1	Wariant 2
Amplituda ruchu	mm	10	1
Obciążenie	N	50, 100, 150	
Częstotliwość oscylacyjna	Hz	10	25
Czas trwania testu	s	2000	900
Droga tarcia	m	400	45
Całkowita liczba cykli	-	20000	22500

W drugim wariacie czas trwania testu wynosił 900 s, co w połączeniu z podwyższoną częstotliwością oscylacji równą 25 Hz, będącą maksymalną dostępną dla tribotestera UNMT, skutkowało wykonaniem 22500 cykli tarcia. Była to liczba zbliżona do tej uzyskanej w pierwszym wariacie testowym (20000 cykli). Na podstawie określonych wcześniej przesłanek, również w tym przypadku zastosowano obciążenia

równe 50 N, 100 N oraz 150 N. Droga tarcia wynosiła 45 m, a prędkość liniowa w środkowym położeniu była równa $0,05 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Procedura testowa opracowana w dedykowanym programie obsługującym urządzenie UNMT obejmowała następujące etapy:

1. Doprowadzenie do styku kuli z płytką testową i osiągnięcie wymaganego obciążenia tj. 50, 100 lub 150 N;
2. Utrzymanie ustalonego obciążenia przez 5 s;
3. Rozpoczęcie testu właściwego przy ustabilizowanej wartości obciążenia.

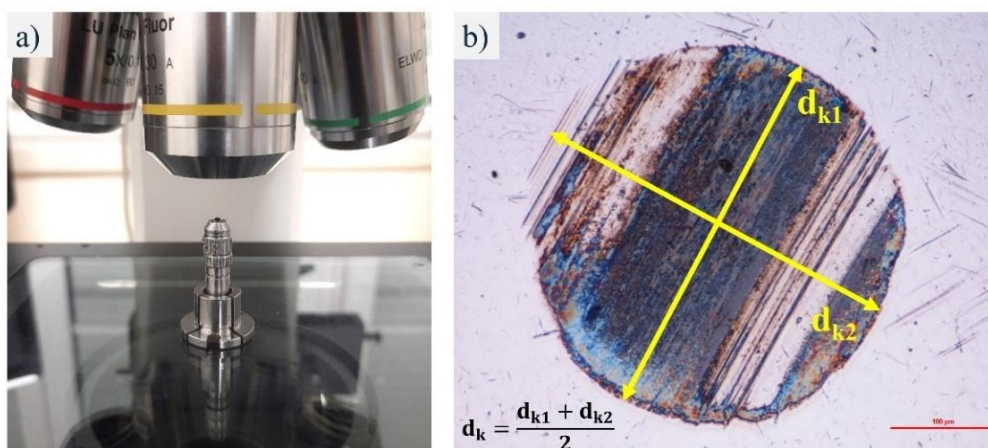
W czasie testów rejestrowano siłę tarcia F_t oraz siłę obciążającą F_p , na podstawie których wyznaczano wartości współczynnika tarcia μ . Po zakończeniu każdego testu określano średnią wartość współczynnika tarcia μ_{sr} , osiągniętą w czasie 2000 s (wariant 1) oraz 900 s (wariant 2). Średnice śladów zużycia d_k powstałych na kuli określano przy użyciu mikroskopu świetlnego Nikon Eclipse LV 100D (Nikon, Tokio, Japonia). Ślady na płytkach odwzorowano za pomocą mikroskopu konfokalnego, określając szerokość śladów zużycia w_p oraz objętość zużycia płytki Z_p , według metodyki przedstawionej w kolejnym punkcie pracy. Każdy test wykonywano trzykrotnie. Wartości określonych parametrów tribologicznych stanowiły średnie arytmetyczne z trzech pomiarów.

4.2.2. Metodyka badań zużycia po testach tribologicznych realizowanych w ruchu posuwisto-zwrotnym na UNMT

Węzeł tarcia w tribotesterze UNMT podczas badań w ruchu posuwisto-zwrotnym stanowiło skojarzenie kula–płaszczyzna. Podstawową charakterystykę tych elementów przedstawiono w punkcie 3.3.5.

Zużycie kuli stalowej oznaczono bezpośrednio po każdym teście, korzystając z uchwytu urządzenia UNMT, w którym zamontowana była kul testowa i dostępnych elementów zamiennych (rys. 4.10 a). Taki sposób pomiaru zapewniał stabilne położenie kuli w uchwycie, co ułatwiało precyzyjne wyznaczenie średnicy śladu zużycia. Zużycie kuli testowej określano na podstawie średnicy skazy zużycia d_k , mierzonej za pomocą mikroskopu Nikon Eclipse LV 100D. Rejestrowano średnicę śladu zużycia w dwóch prostopadłych kierunkach, a następnie obliczano średnią wartość, którą przyjmowano jako średnicę skazy zużycia d_k . Przykład takiego pomiaru ukazano na rysunku 4.10 b.

Pomiary profilów śladów zużycia oraz ich szerokości przeprowadzono za pomocą mikroskopu konfokalnego LEXT OLS4100 3D Laser Scanning Microscope (Olympus, Tokio, Japonia), znajdującego się w zasobach Zakładu Zmęczenia Materiałów i Konstrukcji WIM WAT, który przedstawiono na rysunku 4.11. Podczas badań korzystano z obiektywu o powiększeniu 20×



Rys. 4.10. Badanie zużycia kuli testowej: a) sposób pomiaru, b) przykład pomiaru

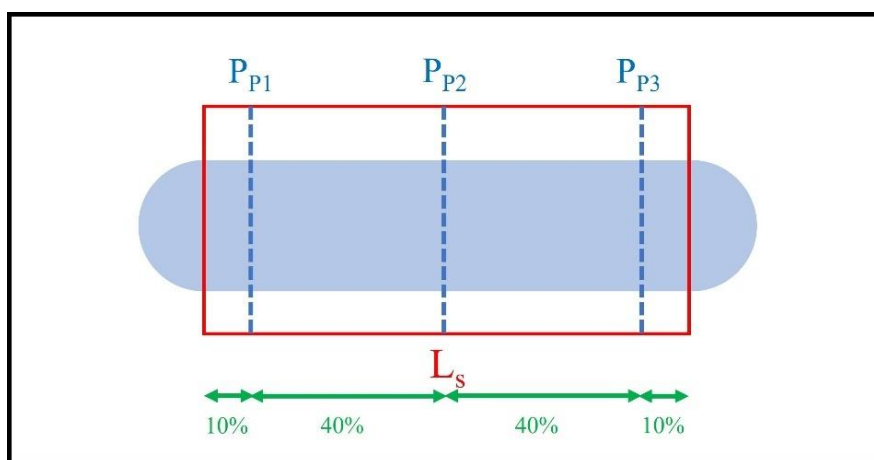


Rys. 4.11. Stanowisko z mikroskopem konfokalnym LEXT OLS4100 3D Laser Scanning Microscope (Zakład Zmęczenia Materiałów i Konstrukcji, WAT)

Na potrzeby obliczenia objętości zużycia na płytce testowej zastosowano metodę wzorowaną na normie ASTM G133 [10]. Przyjęty sposób był zbliżony do powszechnie stosowanej w literaturze metody całkowania przekroju profilu zużycia wzdłuż całej ścieżki zużycia lub skoku ślizgowego [11]. Zgodnie z zapisami normy [10], objętość zużycia Z_p wyrażana była jako iloczyn średniego pola przekroju poprzecznego P_p oraz długości skoku ślizgowego L_s :

$$Z_p = P_p \cdot L_s, \quad (4.9)$$

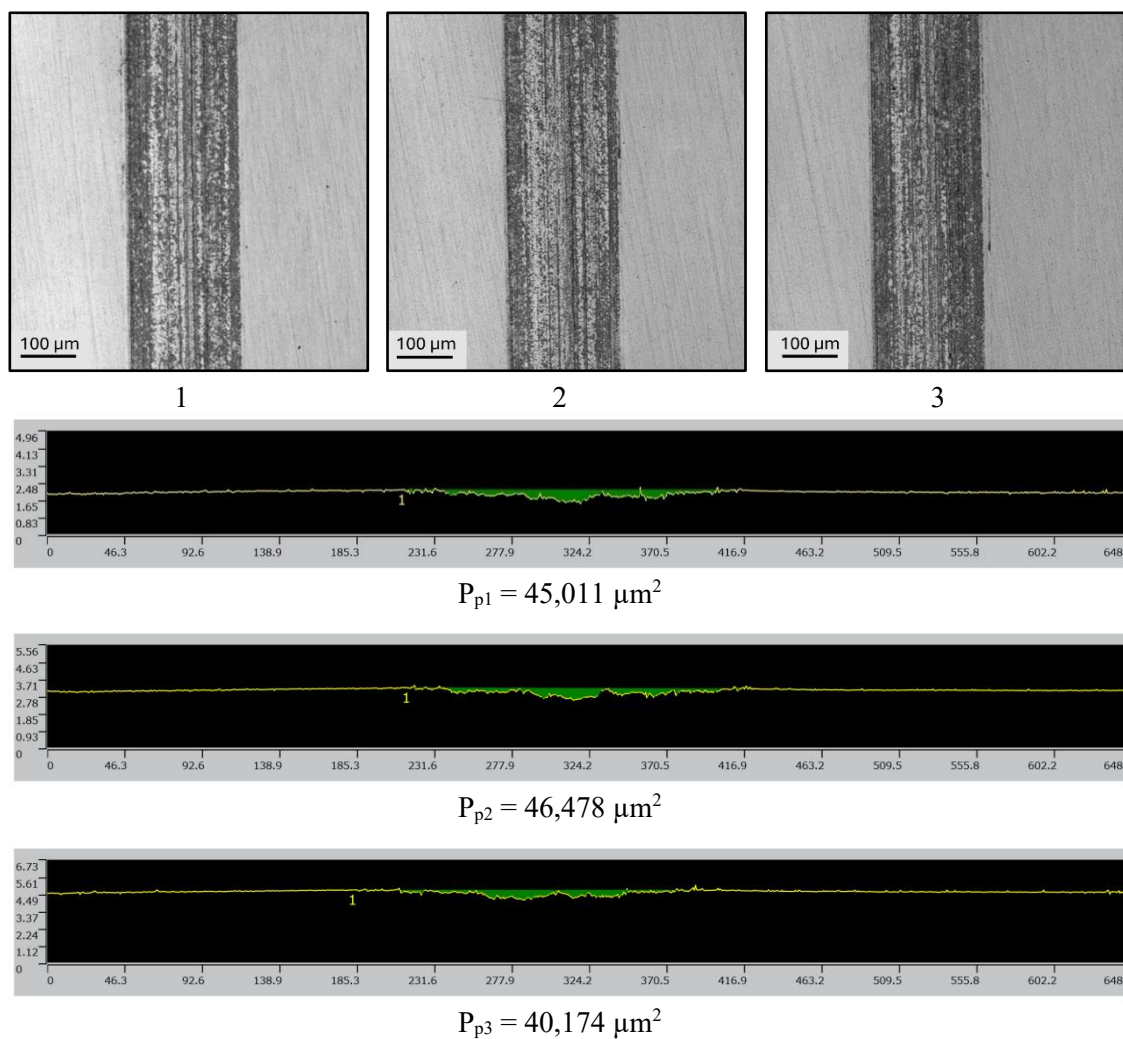
Schemat obliczenia objętości zużycia zarejestrowanego na płytce przedstawiono na rysunku 4.12. Dla każdego śladu zużycia wykonywano trzy profile. Profil środkowy P_{p2} rejestrowano w połowie długości skoku ślizgowego, natomiast profile P_{p1} i P_{p3} w odległości wynoszącej około 10% długości skoku ślizgowego od krańca środkowego obszaru śladu zużycia. W przypadku pierwszego wariantu testowego profile skrajne znajdowały się w odległości około 1 mm od krańca śladu zużycia, natomiast w drugim wariantcie było to około 0,1 mm. Na podstawie trzech wykonanych w ten sposób pomiarów obliczano średnią wartość pola przekroju poprzecznego P_p , stanowiącą podstawę do wyznaczania objętości zużycia zgodnie z zależnością 4.9.



Rys. 4.12. Schemat obliczania objętości zużycia na płytce testowej po badaniach na UNMT

Określano również szerokość śladu zużycia (w_1 , w_2 , w_3) w trzech punktach pomiarowych, które były równoznaczne z przyjętymi do wyznaczania pola przekroju poprzecznego. Średnią szerokość wyznaczoną na podstawie tych trzech pomiarów oznaczono jako w_p . W przyjętej metodzie obliczeniowej pominięto zaokrąglone strefy znajdujące się na końcach śladu zużycia.

Na rysunku 4.13 przedstawiono przykład obliczenia objętości zużycia na płytce dla śladu zużycia, uzyskanego w teście przeprowadzonym na UNMT przy amplitudzie skoku ślizgowego 10 mm i obciążeniu 50 N oraz przy smarowaniu bazowym smarem litowym.



Pole przekroju poprzecznego P_p	Objętość zużycia Z_p
$\frac{45,011 + 46,478 + 40,174}{3} = 43,888 \mu m^2$	$43,888 \cdot 10000 = 43,888 \cdot 10^4 \mu m^3$

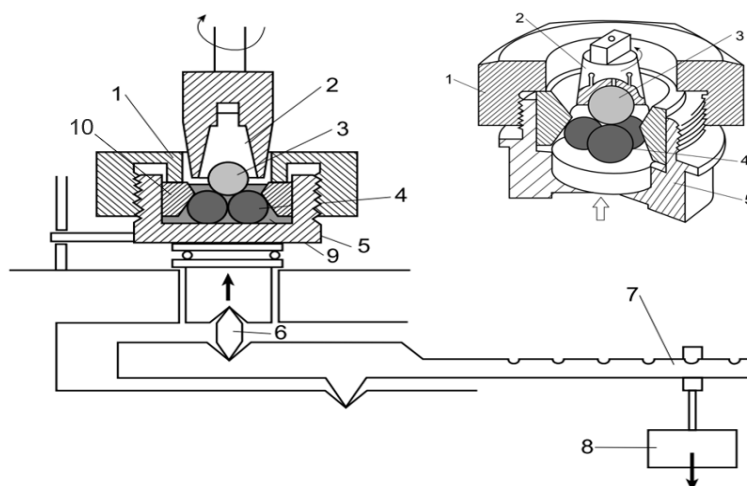
Rys. 4.13. Przykład obliczenia objętości zużycia na płycie testowej

4.2.3. Metodyka badań właściwości smarnościowych na aparacie czterokulowym

Badania właściwości smarnościowych smarów plastycznych przeprowadzono z wykorzystaniem aparatu czterokulowego T-02 (Instytut Technologii Eksploatacji, Radom, Polska), który znajduje się na wyposażeniu Zakładu Materiałów Pędnych i Smarów WIM WAT. Stanowisko badawcze przedstawiono na rysunku 4.14, natomiast schemat węzła tarcia stosowanego w tym urządzeniu ukazano na rysunku 4.15. Podstawową charakterystykę stalowych elementów węzła tarcia aparatu czterokulowego przedstawiono w punkcie 3.3.5.



Rys. 4.14. Stanowisko do badań właściwości smarnościowych substancji smarujących: a) aparat czterokulowy T-02 wraz z oprzyrządowaniem: 1 – mikroprocesorowy regulator obrotów silników asynchronicznych SM – 303, 2 – aparat czterokulowy T-02, 3 – mikroprocesorowy sterownik tribologiczny, 4 – komputer sterujący, 5 – mikroskop pomiarowy MP-1



Rys. 4.15. Schemat węzła tarcia aparatu czterokulowego: 1 – pokrywa mocująca kule dolne, 2 – uchwyt kuli górnej, 3 – ruchoma kula górna, 4 – nieruchome kule dolne, 5 – naczynie z substancją smarującą, 6 – pryzmat, 7 – dźwignia, 8 – obciążenie, 9 – badana substancja, 10 – pierścień mocujący [111]

Ocena właściwości smarnościowych środków smarnych na aparacie czterokulowym może być realizowana zgodnie z różnymi metodami badawczymi, opisanymi w dokumentach normatywnych, które omówiono w punkcie 1.2.2. Parametry do oceny właściwości smarnościowych smarów plastycznych na aparacie czterokulowym wybrano w oparciu o zapisy normatywne [97, 98, 100], co zapewniło zgodność badań ze standardowymi procedurami testowymi. Istotnym kryterium wyboru była również porównywalność wyników uzyskanych na aparacie czterokulowym

z wynikami badań prowadzonych na UNMT. Dodatkowo, w selekcji parametrów sugerowano się wynikami i spostrzeżeniami z własnych badań wstępnych, które opisano w podrozdziale 1.5.

Pierwszym z wybranych do oznaczenia parametrów było graniczne obciążenie zużycia G_{oz} , obliczane z normatywnej zależności [97]:

$$G_{oz} = 0,52 \cdot \frac{P}{d_{k\acute{s}r}^2}, \quad (4.10)$$

gdzie:

0,52 – współczynnik, wynikający z rozkładu sił w węźle tarcia aparatu czterokulowego (czworościanu foremnego),

P – obciążenie zadane [N],

$d_{k\acute{s}r}$ – średnia średnica skaz na kulach [mm].

Wskazany parametr określa właściwości przeciwzużyciowe środków smarnych, w tym smarów plastycznych. Zgodnie z polskimi normami [97, 98], jego oznaczenie wymaga przeprowadzenia testu trwającego 60 ± 1 s przy obciążeniu 1470,99 N lub innym będącym wielokrotnością 490,33 N. W normie europejskiej [100] podobne warunki badania odnoszą się do prób zużycia, jednak dokument ten nie określa jednoznacznie czasu testu oraz obciążenia. W obecnych badaniach przyjęto czas 60 ± 1 s, a obciążenia dobrano na podstawie początkowych nacisków jednostkowych (punkt 4.2.1). Wynosiły one kolejno 490,33 N, 980,66 N oraz 1470,99 N.

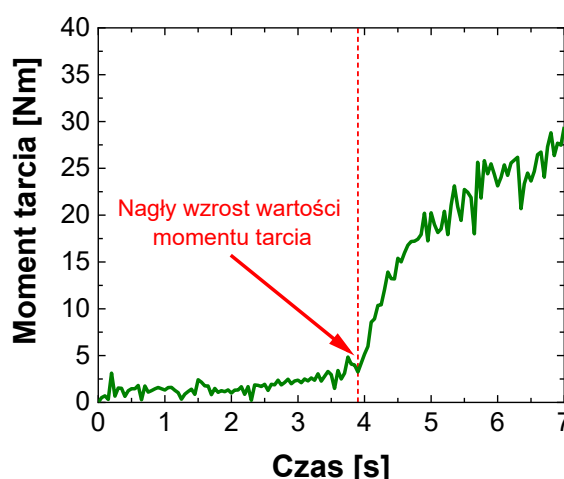
Główną różnicą w warunkach oznaczania granicznego obciążenia zużycia między normami [97] i [98] jest prędkość obrotowa górnej kuli. Przeprowadzone testy próbne wykazały, że zastosowanie większej prędkości ($1450\text{--}1500 \text{ obr} \cdot \text{min}^{-1}$), zgodnie z normą [98], w połączeniu z przyjętymi obciążeniami prowadziło do nadmiernego zużycia kul testowych, a w niektórych przypadkach nawet do ich zespawania. Z tego względu zdecydowano się na przyjęcie prędkości obrotowej $500 \text{ obr} \cdot \text{min}^{-1}$, zgodnie z normą [97].

Decyzja o wyborze granicznego obciążenia zużycia jako jednego z parametrów oceny smarności wynikała z kilku czynników. Po pierwsze, jego oznaczanie jest standardową metodą oceny właściwości przeciwzużyciowych smarów plastycznych i jest szeroko stosowane w badaniach tribologicznych zgodnie z normami [97, 98, 100]. Dodatkowo wybór tego parametru został uzasadniony zbieżnością początkowych nacisków jednostkowych uzyskiwanych w aparacie czterokulowym i w testerze UNMT podczas badań w ruchu posuwisto-zwrotnym. Dzięki temu możliwe było porównanie

wyników uzyskanych w różnych warunkach testowych, co miało kluczowe znaczenie dla analizy wpływu składu smarów plastycznych na ich właściwości tribologiczne.

Norma [97] zawiera unikalny parametr charakteryzujący właściwości przeciwwzatarciowe środków smarnych, tj. obciążenie zacierające P_t . Parametr ten można oznaczyć za pomocą aparatu czterokulowego T-02, co stanowiło podstawę decyzji o jego uwzględnieniu w niniejszej pracy.

Testy przeprowadzono przy płynnie rosnącym z prędkością $408,8 \text{ N}\cdot\text{s}^{-1}$ obciążeniu oraz prędkości obrotowej górnej kuli równej $500 \text{ obr}\cdot\text{min}^{-1}$. Wynikiem badania była charakterystyka momentu tarcia w funkcji czasu, na podstawie której identyfikowano chwilę przerwania filmu smarnego. Zjawisko to objawiało się nagłym wzrostem wartości tego parametru, co zilustrowano na rysunku 4.16. Wartości momentu tarcia rejestrowano za pomocą programu dedykowanego do obsługi aparatu czterokulowego T-02 w odstępach co $0,05 \text{ s}$.



Rys. 4.16. Przykładowa charakterystyka momentu tarcia w funkcji czasu uzyskana podczas oznaczania obciążenia zacierającego P_t

Po wskazaniu momentu przerwania filmu smarnego (t) obciążenie zacierające P_t wyznaczano z zależności:

$$P_t = t \cdot 408,8, \quad (4.11)$$

gdzie:

t – czas, po którym nastąpił nagły wzrost oporów w węzle tarcia [s],

$408,8$ – wartość prędkości przyrastania obciążenia w czasie testu [$\text{N}\cdot\text{s}^{-1}$].

Z obciążeniem zacierającym P_t powiązany jest nienormatywny parametr określany jako graniczny nacisk zatarcia p_{oz} . Metodę jego oznaczania wzorowano

na pracach [133, 138]. W odróżnieniu od przytoczonych opracowań, w niniejszej pracy dla każdego z pomiarów przyjęto maksymalną wartość obciążenia $P_{\max}$, jaką można było uzyskać na aparacie czterokulowym.

Graniczny nacisk zatarcia p_{oz} odzwierciedlał naciski w węźle tarcia przy maksymalnym, możliwym do uzyskania na aparacie czterokulowym obciążeniu $P_{\max}$, przy którym aparat czterokulowy samoistnie wyłączał się. Wartość parametru p_{oz} wyznaczano według zależności:

$$p_{oz} = 0,52 \cdot \frac{P_{\max}}{d_{k\acute{s}r}^2}, \quad (4.12)$$

gdzie:

0,52 – współczynnik, wynikający z rozkładu sił w węźle tarcia aparatu czterokulowego (czworościanu foremego),

$P_{\max}$ – maksymalna wartość obciążenia zadanego (przy którym aparat samoistnie się wyłącza) [N],

$d_{k\acute{s}r}$ – średnia średnica skaz na kulach [mm].

Wartości granicznego nacisku zatarcia reprezentowały zachowanie smaru w warunkach liniowo narastającego obciążenia ($408,8 \text{ N}\cdot\text{s}^{-1}$) aż do osiągnięcia maksymalnego obciążenia $P_{\max}$ na dźwigni aparatu czterokulowego. Po przekroczeniu obciążenia zacierającego P_t i ustaniu warunków tarcia granicznego, dochodziło do nagłego powstania skaz zużycia na kulach badawczych. Powierzchnia skaz zwiększała się wraz z narastającym obciążeniem, aż do osiągnięcia $P_{\max}$, prowadząc do zmniejszenia nacisków jednostkowych w węźle tarcia i wytworzenia warunków smarowania przy tarcu płynnym. Średnice skaz uzyskiwane na koniec tego testu stanowiły podstawę do wyznaczenia wartości tego nienormatywnego parametru, zgodnie z zależnością 4.12.

Obciążenie zacierające P_t oraz graniczny nacisk zatarcia p_{oz} charakteryzowały właściwości przeciwwzartarciowe smarów plastycznych i stanowiły parametry wzajemnie się uzupełniające. Pierwszy z nich opisywał zachowanie smaru do momentu przzerwania filmu smarnego, podczas gdy drugi charakteryzował jego właściwości w całym zakresie obciążenia węzła tarcia aparatu czterokulowego przy płynnie wzrastającym obciążeniu. Oba parametry wspólnie dostarczały pełniejszego obrazu zachowania smarów plastycznych w warunkach dużych obciążeń, umożliwiając ocenę ich skuteczności w zapobieganiu zarówno zużyciu, jak i zatarciu elementów ciernych.

W przeprowadzonych badaniach wstępnych (podrozdział 1.5) uzyskano charakterystyki średniej średnicy skaz w funkcji czasu. Doboru obciążenia dokonano

wówczas w oparciu o wartości największego obciążenia niezacierającego P_n , stosując obciążenie je poprzedzające. Podobne podejście wdrożono w badaniach opisanych w [63]. W obecnych badaniach postanowiono odwołać się do zapisów obowiązującej normy [100], która zawiera procedurę C dotyczącą próby zużycia.

Spośród dostępnych w normie [100] opcji wybrano obciążenie 300 N. Obciążenie to zostało dobrane eksperymentalnie w taki sposób, aby w trakcie testu nie doszło do przerwania filmu smarnego, co mogłoby spowodować nagły wzrost średniej średnicy skaz D_z . Takie same kryteria zastosowano we wcześniejszych pracach [63, 125, 126]. Przyjęte obciążenie prowadziło do początkowych nacisków jednostkowych wynoszących 3150,31 MPa. Zgodnie z metodyką badań wstępnych, czas testów wynosił odpowiednio: 60, 300, 900 i 1800 sekund, a prędkość kuli górnej była równa $1450 \text{ obr} \cdot \text{min}^{-1}$.

Podstawą do wyznaczenia granicznego obciążenia zużycia G_{oz} oraz granicznego nacisku zatarcia p_{oz} było zużycie zarejestrowane na kulach stalowych, wyrażane jako średnia średnica skaz zużycia $d_{k\acute{s}r}$. Skazę mierzono na każdej nieruchomej kuli w kierunku równoległym i prostopadłym do śladów tarcia. Wyniki pomiarów rejestrowano z dokładnością do 0,001 mm. Na podstawie sześciu uzyskanych wartości obliczano średnią średnicę skaz zużycia $d_{k\acute{s}r}$, która występowała w mianowniku zależności 4.10 oraz 4.12, służących do wyznaczenia wymienionych parametrów. W podobny sposób określano średnią średnicę skaz zużycia D_z na potrzeby prób zużycia. Pomiary tych średnic zostały wykonane z użyciem mikroskopu warsztatowego MP-1, przedstawionego na rysunku 4.14.

Dla każdego smaru plastycznego wykonano trzy oznaczenia wszystkich wymienionych parametrów smarnościowych. Następnie obliczono średnią arytmetyczną wartość każdego z nich.

4.2.4. Metodyka badań oporów tarcia w ruchu obrotowym na UNMT – charakterystyki Stribeck

Metodykę badań, których celem było uzyskanie charakterystyk Stribeck, opracowano na podstawie zaleceń producenta UNMT [45]. Zgodnie z tymi wytycznymi, testy mogą być realizowane w ruchu obrotowym, z wykorzystaniem jednego z napędów zestawu UNMT dostępnych w WAT.

Badania przeprowadzono w warunkach zmiennej prędkości obrotowej przy stałym obciążeniu modelowego węzła tarcia urządzenia UNMT. Testy wykonano

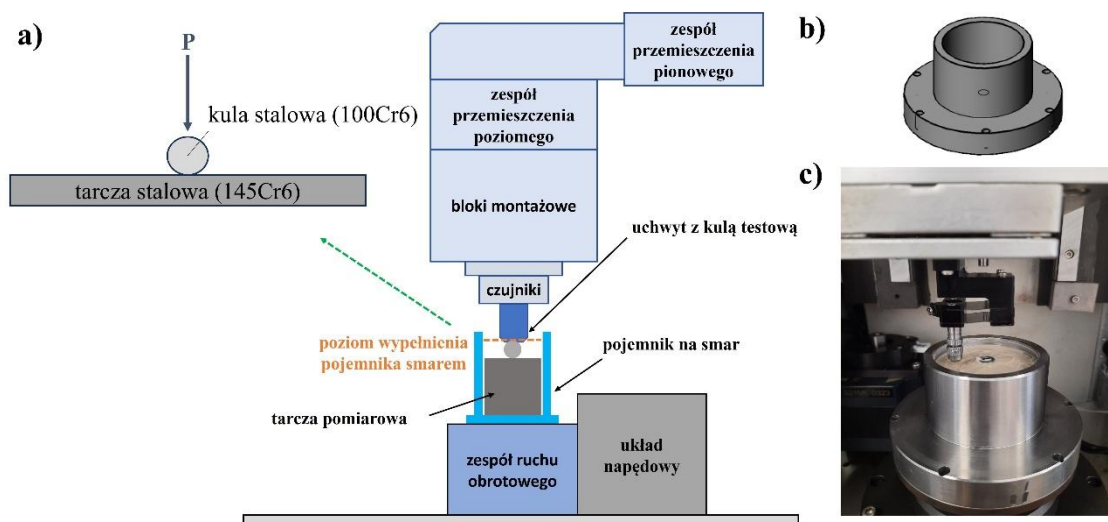
dla dwóch różnych wariantów obciążenia w tym samym zakresie prędkości obrotowych. Zastosowanie dwóch różnych obciążeń miało na celu ocenę wpływu nacisków jednostkowych na wartość współczynnika tarcia. Jest to szczególnie istotne w przypadku smarów plastycznych, których lepkość strukturalna zależy od oddziaływania mechanicznego, a to zmienia się wraz z obciążeniem. Dzięki temu możliwe było określenie, w jaki sposób obciążenie układu trącego wpływa na proces smarowania oraz stabilność filmu smarnego.

Do badań wykorzystano napęd urządzenia UNMT, który umożliwia realizację ruchu obrotowego w układzie kula-tarcza. Podstawową charakterystykę elementów tego skojarzenia przedstawiono w punkcie 3.3.5. Powierzchnia każdej tarczy, stanowiącej płaszczyznę, była doprowadzona do identycznej chropowatości opisanej wartością $R_a = 0,05 \mu\text{m} \pm 0,008$, aby wyeliminować wpływ tego parametru na wyniki badań. Do przygotowania powierzchni wykorzystano automatyczną polerkę metalograficzną Mecatech 224. Pomiary chropowatości powierzchni tarczy wykonano profilometrem Hommel Tester T 1000.

W oprzyrządowaniu niezbędnym do uzyskania charakterystyk Stribecka zgodnie z [45] zaznaczono konieczność posiadania specjalnego pojemnika na środek smarny z osłoną chroniącą przed rozbryzaniem oleju. W przypadku smaru plastycznego taki proces nie występuje, jednak możliwe jest odsuwanie smaru poza strefę styku elementów tworzących węzeł tarcia. Biorąc pod uwagę ten fakt oraz kierując się spostrzeżeniami wynikającymi z badań w ruchu posuwisto-zwrotnym, postanowiono zaprojektować i wykonać odpowiedni pojemnik na środek smarny również na potrzeby testów w ruchu obrotowym. Na rysunku 4.17 przedstawiono koncepcję tego rozwiązania oraz jego wdrożenie do zestawu UNMT. Pojemnik na środek smarny przeznaczony do ruchu obrotowego, podobnie jak ten dedykowany do ruchu posuwisto-zwrotnego, wykonano ze stali austenitycznej AISI 304. Wewnątrz pojemnika znajdował się gwintowany otwór, umożliwiający montaż tarczy. Przed każdym pomiarem do pojemnika nakładano smar plastyczny, a następnie wstrząsano nim, co skutkowało wydzieleniem się pęcherzyków powietrza. Na koniec, za pomocą stalowej łopatką, wygładzano powierzchnię smaru plastycznego. Przygotowany do badania układ ukazano na rysunku 4.17 c.

Badania wstępne wykazały, że procedura testowa [2] opracowana wcześniej w WAT dla olejów smarnych i cieczy jonowych nie była odpowiednia dla smarów plastycznych. Przy największej wartości prędkości obrotowej ($600 \text{ obr} \cdot \text{min}^{-1}$) zadanej na początku testu właściwego dochodziło do wypchnięcia smaru poza strefę styku kuli

z płaszczyzną, co skutkowało nieadekwatnymi wartościami współczynnika tarcia odnotowywanymi przez cały cykl testowy. Na to zjawisko wpływały także warunki etapu docierania. W związku z tym w bieżących badaniach procedura testowa została dostosowana do smarów plastycznych, aby zapewnić stabilność warstwy smarnej i uzyskanie powtarzalnych wyników. Wprowadzone modyfikacje dotyczyły zarówno warunków docierania, jak i zakresu prędkości obrotowych w teście właściwym, co pozwoliło na wyeliminowanie wypychania smaru i uzyskanie spójnych wartości współczynnika tarcia.



Rys. 4.17. Koncepcja pojemnika na smar opracowana dla testów przy ruchu obrotowym na UNMT: a) poglądowy schemat umiejscowienia pojemnika w testerze, b) pojemnik na smar – widok z programu komputerowego, c) widok rzeczywisty wdrożonego rozwiązania konstrukcyjnego zamontowanego na czas testu

W pierwszym wariancie testowym zastosowano obciążenie 5 N, zbliżone do wartości wskazanej przez producenta UNMT. Przy tym obciążeniu początkowe naciski jednostkowe w węźle tarcia, wyznaczone zgodnie z zależnością (4.8), wynosiły 1713,29 MPa. W drugim wariancie badania zastosowano obciążenie 100 N, osiągając tym samym początkowe naciski jednostkowe równe 4650,59 MPa. Dobór drugiego obciążenia oparto na wynikach badań tribologicznych przeprowadzonych w ruchu posuwisto-zwrotnym na UNMT oraz na badaniach właściwości smarnościowych wykonanych na aparacie czterokulowym. Wyjaśnienie dotyczące wyboru obciążeń przedstawiono w punkcie 5.2.3.

Procedura testowa zapisana w skrypcie programu sterującego urządzeniem UNMT i stosowana w obu wariantach testowych obejmowała następujące etapy:

I. Docieranie:

1. Osiągnięcie ustalonego obciążenia;
2. Tarcie z prędkością obrotową próbki $25 \text{ obr} \cdot \text{min}^{-1}$ przez 30 min ze zmianą kierunku obrotu co 50 obrotów;
3. 15 sekund przerwy;
4. Tarcie z prędkością obrotową próbki $100 \text{ obr} \cdot \text{min}^{-1}$ przez 15 min ze zmianą kierunku obrotu co 50 obrotów;
5. 15 sekund przerwy.

II. Test właściwy:

1. $250 \text{ obr} \cdot \text{min}^{-1}$ przez 2 minuty ze zmianą kierunku co 25 obrotów;
2. $200 \text{ obr} \cdot \text{min}^{-1}$ przez 2 minuty ze zmianą kierunku co 20 obrotów;
3. $150 \text{ obr} \cdot \text{min}^{-1}$ przez 2 minuty ze zmianą kierunku co 15 obrotów;
4. $130 \text{ obr} \cdot \text{min}^{-1}$ przez 2 minuty ze zmianą kierunku co 13 obrotów;
5. $100 \text{ obr} \cdot \text{min}^{-1}$ przez 2 minuty ze zmianą kierunku co 10 obrotów;
6. $70 \text{ obr} \cdot \text{min}^{-1}$ przez 2 minuty ze zmianą kierunku co 7 obrotów;
7. $50 \text{ obr} \cdot \text{min}^{-1}$ przez 2 minuty ze zmianą kierunku co 5 obrotów;
8. $30 \text{ obr} \cdot \text{min}^{-1}$ przez 2 minuty ze zmianą kierunku co 3 obroty;
9. $20 \text{ obr} \cdot \text{min}^{-1}$ przez 2 minuty ze zmianą kierunku co 2 obroty;
10. $10 \text{ obr} \cdot \text{min}^{-1}$ przez 2 minuty ze zmianą kierunku co 1 obrót;
11. $5 \text{ obr} \cdot \text{min}^{-1}$ przez 2 minuty ze zmianą kierunku co 0,5 obrotu;
12. $2 \text{ obr} \cdot \text{min}^{-1}$ przez 2 minuty ze zmianą kierunku co 0,2 obrotu;
13. $1 \text{ obr} \cdot \text{min}^{-1}$ przez 2 minuty ze zmianą kierunku co 0,1 obrotu.

Docieranie stanowiło istotny etap cyklu testowego, ponieważ w tym okresie stabilizowały się warunki smarowania w węźle tarcia. Przyjęte w teście właściwym wartości prędkości obrotowej w zakresie $1\text{--}250 \text{ obr} \cdot \text{min}^{-1}$ odpowiadały prędkościom liniowym od $0,001$ do $0,262 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Podczas testów rejestrowano siłę tarcia F_t oraz siłę obciążającą F_p , na podstawie których, przy wykorzystaniu dedykowanego oprogramowania komputerowego, obliczano wartości współczynnika tarcia μ . Analizowane wartości stanowiły średnie współczynniki tarcia obliczone dla każdego dwuminutowego etapu testu właściwego. Dla każdego smaru plastycznego wykonano po trzy oznaczenia w obu wariantach testowych. Charakterystykę zmian wartości uśrednionego współczynnika tarcia, określono na podstawie danych z trzech przeprowadzonych testów.

Opracowanie charakterystyki Stribeck, poza wyznaczeniem wartości współczynnika tarcia, wymagało również określenia liczby Stribeck. Jak wyjaśniono w punkcie 1.2.2, trudności w określeniu tego parametru dla smarów plastycznych wynikają ze zmienności ich lepkości strukturalnej. W związku z tym wyznaczenie liczby Stribeck wymagało przyjęcia określonych założeń. Uznano, że dobrym rozwiązaniem będzie wykorzystanie lepkości strukturalnej smaru plastycznego wyznaczonej przy nieznacznym oddziaływaniu naprężenia ścinającego na smar. Skorzystano przy tym z wyników badań właściwości reologicznych smarów bazowych wykonanych na reometrze rotacyjnym. Zastosowano lepkość strukturalną smaru wyznaczoną przy najmniejszej szybkości ścinania równej 1 s^{-1} . Wartość liczby Stribeck wyznaczono według zależności:

$$L_{St} = \frac{\eta_{St} \cdot n_{St}}{p_{St}}, \quad (4.13)$$

gdzie:

η_{St} – lepkość dynamiczna smaru plastycznego przy szybkości ścinania równej 1 s^{-1} [Pa·s],

n_{St} – prędkość próbki w układzie ciernym zestawu UNMT [s^{-1}]

p_{St} – naciski jednostkowe w węźle tarcia zestawu UNMT [Pa].

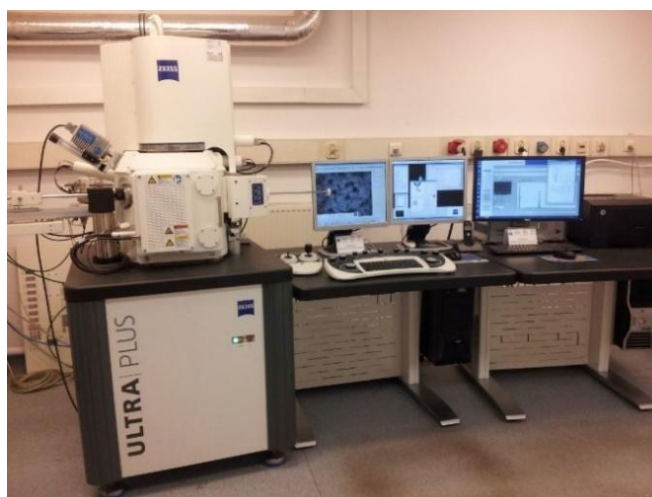
Takie podejście umożliwiło określenie wpływu rodzaju smaru bazowego na zmiany wartości współczynnika tarcia widoczne na charakterystykach Stribeck. Jednocześnie w analizie właściwości smarów plastycznych przeprowadzonej w oparciu o sporządzone charakterystyki wykorzystano pełne krzywe lepkości smarów, co z kolei umożliwiło lepsze zrozumienie ich zachowania w warunkach zmiennej prędkości obrotowej i różnych obciążeń układu ciernego.

Aby dokładnie scharakteryzować właściwości tribologiczne badanych smarów, dla każdej z uzyskanych charakterystyk Stribeck wyznaczono następujące parametry: średnią wartość współczynnika tarcia μ_{sr} z całego cyklu testowego, minimalną wartość współczynnika tarcia μ_{min} oraz jego maksymalną wartość μ_{max} . Ponadto, określono amplitudę współczynnika tarcia A_μ , zdefiniowaną jako różnica między wartością maksymalną a minimalną. Oznaczono także zużycie kul za pomocą mikroskopu świetlnego Nikon Eclipse LV 100D. Sposób pomiaru był analogiczny do stosowanego w badaniach realizowanych w ruchu posuwisto-zwrotnym – średnica śladu zużycia d_k była wyznaczana jako średnia wartość z pomiarów wykonanych w dwóch prostopadłych kierunkach. Średnia średnica skazy zużycia wyznaczona w oparciu o wartości uzyskane w trzech testach została oznaczona jako $d_{k\text{sr}}$.

4.2.5. Metodyka badań mikroskopowych oddziaływania heksagonalnego azotku boru w analizowanych układach tribologicznych

W celu zidentyfikowania mechanizmów oddziaływania heksagonalnego azotku boru w analizowanych układach tribologicznych zaplanowano przeprowadzenie badań techniką skaningowej mikroskopii elektronowej oraz mikroanalizę składu chemicznego podłoża metodą EDS. Badania te umożliwiły zobrazowanie powierzchni po procesie tarcia, identyfikację pierwiastkowego składu chemicznego warstw powierzchniowych oraz ocenę zmian w składzie chemicznym w obszarach śladów zużycia.

Eksperymenty przeprowadzono z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego Zeiss Ultra Plus (Zeiss, Oberkochen, Niemcy) znajdującego się w zasobach Laboratorium Nanostruktur, jednostki organizacyjnej Instytutu Wysokich Ciśnień Polskiej Akademii Nauk. Widok tego urządzenia przedstawiono na rysunku 4.18.



Rys. 4.18. Skaningowy mikroskop elektronowy Zeiss Ultra Plus
(Laboratorium Nanostruktur, Instytut Wysokich Ciśnień PAN) [48]

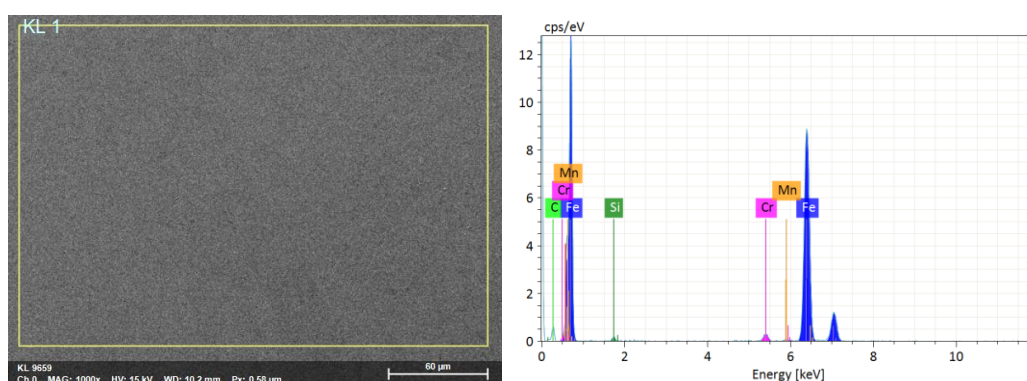
Mikroskop był wyposażony w system mikroanalizy EDS Bruker Quantax 400 (Bruker, Billerica, MA, USA), umożliwiający wyznaczenie składu pierwiastkowego powierzchni. Dla celów obrazowania użyto napięcia przyspieszającego wynoszącego 3 kV, natomiast w mikroanalizie składu chemicznego było to 15 kV.

Do badań wybrano elementy układów tribologicznych, przy użyciu których określano właściwości przeciwzużyciowe smarów plastycznych. Z tego powodu badania obejmowały kule i płytki stosowane w UNMT w warunkach ruchu posuwisto-zwrotnego oraz kule użyte w badaniach na aparacie czterokulowym.

W analizach metodą EDS początkowo zidentyfikowano skład chemiczny warstw powierzchniowych kul stalowych (aparat czterokulowy, UNMT) oraz płytek stalowych

(UNMT) przed procesem tarcia. Następnie określono zawartość poszczególnych pierwiastków na powierzchni śladów zużycia powstałych w wyniku badań przeprowadzonych z zastosowaniem kompozycji bazowych. W ostatnim etapie oceniono ślady tarcia powstałe w procesach zrealizowanych z użyciem smarów plastycznych z domieszką heksagonalnego azotku boru. Porównanie wyników mikroanalizy składu chemicznego tych powierzchni umożliwiło ocenę oddziaływania cząstek heksagonalnego azotku boru w analizowanych układach ciernych.

W każdym przypadku skład chemiczny podłoża wyznaczano w mikroobszarze zaznaczonym żółtą ramką, przedstawionym na rysunku 4.19. Dla próbek poddanych procesowi tarcia analizowany mikroobszar znajdował się wewnątrz śladu zużycia, podobnie jak obszar podlegający obrazowaniu.



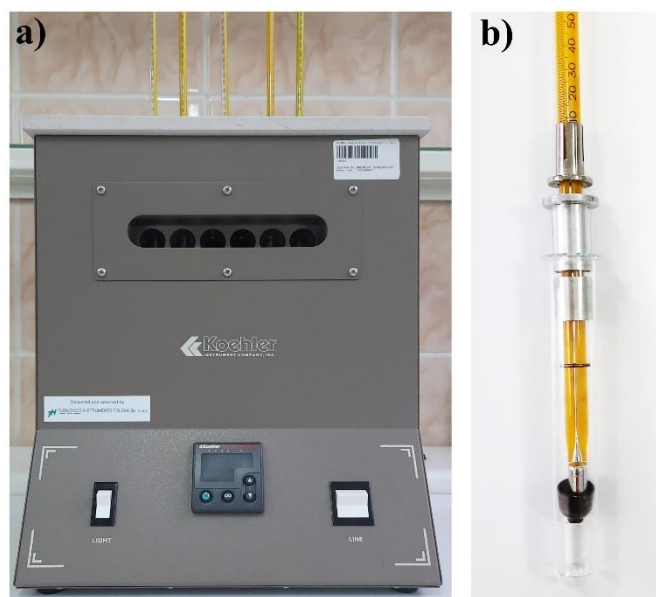
Rys. 4.19. Przykładowy obszar mikroanalizy składu chemicznego podłoża stalowego i odpowiadające mu spektrum EDS

Widmo EDS zarejestrowano dla zaznaczonego mikroobszaru, a uzyskane spektrum stanowiło uśredniony wynik składu chemicznego powierzchni. Wszystkie wartości procentowego składu pierwiastków zostały znormalizowane do 100%, co umożliwiło porównanie wyników pomiędzy różnymi próbkami.

4.3. Metodyki badań innych właściwości użytkowych smarów plastycznych

4.3.1. Metodyka badań temperatury kroplenia

Badania temperatury kroplenia przeprowadzono za pomocą zestawu do określania punktu kroplenia smarów w wysokich temperaturach (Model K19410), dostarczonego przez Tusnovics Instruments (Kraków, Polska). Aparat znajduje się na wyposażeniu Zakładu Materiałów Pędnych i Smarów WIM WAT i umożliwia oznaczanie temperatury kroplenia w zakresie do 400°C. Elementy stanowiska badawczego przedstawiono na rysunku 4.20.



Rys. 4.20. Stanowisko do badania temperatury kroplenia smarów plastycznych: a) aluminiowy blok grzewczy wraz z termometrami, b) zestaw termometru próbki z naczyniem badawczym (Zakład Materiałów Pędnych i Smarów, WAT)

Metodykę badań oparto na zapisach normy PN-ISO 6299 [106], która dotyczy badania temperatury kroplenia smarów plastycznych w szerokim zakresie temperatur. W momencie, gdy pierwsza kropla smaru spadała z naczynia badawczego na dno próbówki badawczej odczytywano wskazanie termometru próbki z dokładnością do 1°C. W przypadku smarów, które tworzyły kroplę z wlekącą się nitką, momentem pomiaru było osiągnięcie przez kroplę dna próbówki. Jednocześnie notowano temperaturę aluminiowego bloku grzewczego, również z dokładnością do 1°C. Temperaturę kroplenia T_k obliczano zgodnie z poniższym wzorem [106]:

$$T_k = t_0 + \frac{t_1 - t_0}{3}, \quad (4.14)$$

gdzie:

t_0 – temperatura próbówki, gdy pierwsza kropla smaru osiąga dno próbówki badawczej [°C],

t_1 – temperatura bloku w momencie, kiedy kropla smaru osiąga dno próbówki badawczej [°C].

Dla każdego smaru plastycznego wykonano trzy oznaczenia temperatury kroplenia, a następnie obliczano ich średnią wartość. Wyniki pomiarów zweryfikowano zgodnie z precyzją zapisaną w normie [106], przedstawioną w tabeli 4.3.

Normatywna precyzja odnosi się do wyników dwóch oznaczeń, jednak w ramach niniejszych badań wykonano trzy oznaczenia dla każdego smaru plastycznego.

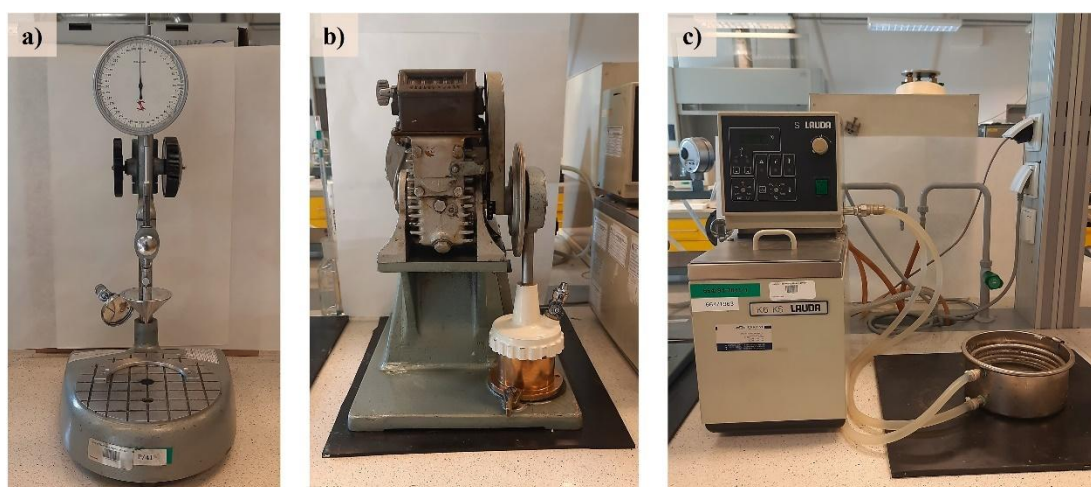
Mimo to przyjęto, że różnica między trzema uzyskanymi wartościami powinna zawierać się w granicach precyzji określonej w normie [106].

Tabela 4.3. Precyzja oznaczania temperatury kroplenia smarów plastycznych [106]

Zakres temperatury kroplenia [°C]	Poniżej 116	116 do 221	222 do 277	278 do 316
Powtarzalność [°C]	6	8	6	7

4.3.2. Metodyka badań konsystencji i stabilności mechanicznej

Badania związane z penetracją smarów plastycznych przeprowadzono w Zakładzie Materiałów Pędnych i Smarów, będącym jednostką organizacyjną Instytutu Technicznego Wojsk Lotniczych w Warszawie. Wykorzystano stanowisko do badania penetracji smarów plastycznych, wyposażone w penetrometr Stanhope-Seta 1700 (Stanhope Seta, Chertsey, Surrey, Wielka Brytania) oraz automatyczny mieszalnik smarów Stanhope-Seta 1780, które przedstawiono na rysunku 4.21. Wykorzystano stożek w pełnej skali o średnicy 76,2 mm, wysokości 76,2 mm oraz masie 150 g. Badania przeprowadzono zgodnie z zapisami norm [4, 103].



Rys. 4.21. Stanowisko do badania penetracji smarów plastycznych:

- a) penetrometr Stanhope-Seta 1700 ze stożkiem o masie 150 g, b) automatyczny mieszalnik smarów Stanhope-Seta 1780, c) termostat Lauda K6KS

(Zakład Materiałów Pędnych i Smarów, Instytut Techniczny Wojsk Lotniczych, Warszawa)

W pierwszym etapie wykonano pomiary umożliwiające określenie klasy konsystencji NLGI wyselekcjonowanych smarów plastycznych. Odpowiednią ilość smaru plastycznego nakładano do dedykowanego naczynia analitycznego. Zmontowane naczynie umieszczono w łaźni (rys. 4.21 c), utrzymującej temperaturę 25°C, aby doprowadzić próbkę do temperatury $25 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$. Po takim przygotowaniu próbki wykonywano 60 podwójnych suwów tłoka ugniatającego w czasie około 60 sekund,

wykorzystując automatyczny mieszalnik smarów (rys. 4.21 b). Pomiar penetracji polegał na zwolnieniu zestawu stożka z penetrometru (rys. 4.21 a), co pozwalało na jego swobodne opadanie przez 5 s, a następnie zmierzeniu wartości penetracji P_{60} , czyli wartości, na jaką stożek zagłębił się w próbkę analityczną.

Po pomiarze penetracji smaru plastycznego, poddanego opisanemu procesowi, kontynuowano jego ugniatanie, osiągając ostatecznie 10000 podwójnych suwów tłoka. Następnie naczynie ponownie umieszczono w łaźni, aby doprowadzić temperaturę próbki do wymaganej wartości $25 \pm 0,5$ °C. Po osiągnięciu stabilnej temperatury wykonywano 60 podwójnych suwów tłoka i oznaczano liczbę penetracji P_{10000} .

Zdecydowano się na przyjęcie takiej procedury ze względu na dużą ilość smaru (około 400 g) wymaganą do oznaczenia penetracji. Niemożliwe było użycie mniejszego stożka i naczynia penetracyjnego, ponieważ dostępny mieszalnik automatyczny był przeznaczony wyłącznie dla oprzyrządowania wykonanego w pełnej skali.

W oparciu o pomiary penetracji, określono stabilność mechaniczną smarów plastycznych S_{mech} , wyrażoną jako różnicę między wartością penetracji po przedłużonym ugniataniu (P_{10000}) i po ugniataniu (P_{60}):

$$S_{mech} = P_{10000} - P_{60}. \quad (4.15)$$

Dla każdej próbki smaru plastycznego wykonano trzy oznaczenia parametrów P_{60} oraz P_{10000} . W tabeli 4.4 przedstawiono precyzję oznaczeń penetracji wymaganą w normie [103].

Tabela 4.4. Precyzja oznaczania penetracji smarów plastycznych [103]

Smary	Zakres penetracji [10^{-1} mm]	Powtarzalność
bez ugniatania	85 do 475	8
po ugniataniu	130 do 475	7
po przedłużonym ugniataniu	130 do 475	15 ^a
^a Wyznaczona dla 100 000 cykli i temperatury otoczenia między 15°C a 30°C.		

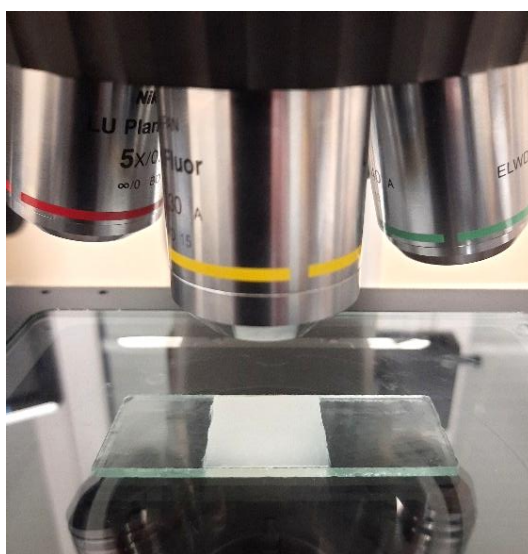
Należy zaznaczyć, że powtarzalność przy przedłużonym ugniataniu nie odnosiła się bezpośrednio do liczby 10000 cykli, przyjętej w niniejszej pracy. Z tego względu dla penetracji smaru poddanego przedłużonemu ugniataniu przyjęto, że wartości powinny mieścić się w zakresie powtarzalności przewidzianym dla próbek po ugniataniu. Takie założenie uznano za słuszne, biorąc pod uwagę fakt, że różnica między wartościami P_{10000} i P_{60} stanowiła miarę stabilności mechanicznej. Istotne było zatem, aby obie wartości były równie powtarzalne.

4.3.3. Metodyka badań mikroskopowych struktury smarów plastycznych

W ramach niniejszej pracy do bazowych smarów plastycznych wprowadzono cząstki heksagonalnego azotku boru. Kluczowym zagadnieniem było zapewnienie równomiernego rozmieszczenia tych cząstek w strukturze smarów plastycznych.

W celu weryfikacji sposobu przygotowania smarów plastycznych zawierających h-BN wykorzystano mikroskop świetlny, co zostało wskazane w punkcie 3.3.3. Taką samą metodę zastosowano w badaniach mających na celu ocenę rozmieszczenia nanocząstek i mikrocząstek heksagonalnego azotku boru w strukturze wybranych smarów plastycznych. Selekcja próbek do obrazowania została przeprowadzona na podstawie wyników wcześniej zrealizowanych badań tribologicznych oraz innych właściwości użytkowych.

Badania zrealizowano przy użyciu mikroskopu świetlnego Nikon Eclipse LV 100D, pracującego w warunkach światła spolaryzowanego. Zjawisko polaryzacji światła okazało się pomocne w zobrazowaniu rozmieszczenia cząstek heksagonalnego azotku boru w strukturze smarów plastycznych. W celu przeprowadzenia obserwacji mikroskopowych cienką warstwę każdego smaru nakładano na szkiełko podstawowe o wymiarach 76×26 mm. Następnie na warstwie smaru umieszczano szkiełko nakrywkowe (24×24 mm), wygładzając w ten sposób tę warstwę i pozbywając się przy tym pęcherzyków powietrza (rys. 4.22). Obrazowano strukturę smaru plastycznego w obszarze wyznaczonym przez szkiełko nakrywkowe. W analizach zastosowano obiektywy o powiększeniu 10× i 50×.

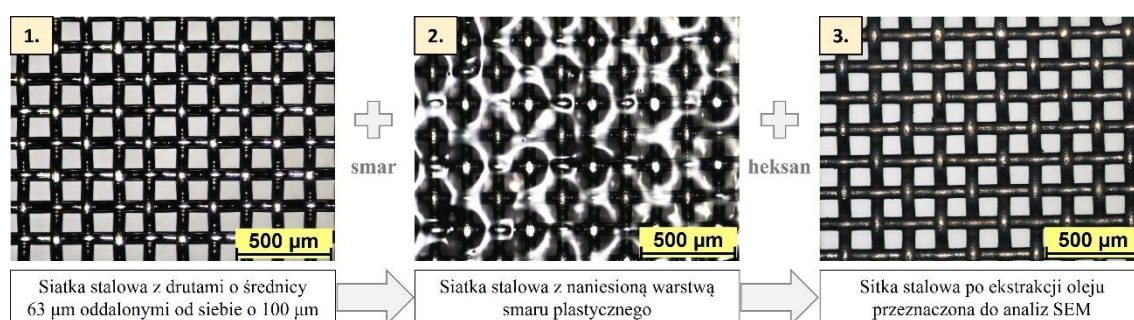


Rys. 4.22. Próbką smaru plastycznego przygotowana do badań na mikroskopie świetlnym

W związku z potrzebą dokładniejszej analizy struktury smarów plastycznych będących przedmiotem obecnej pracy, zdecydowano się także na ekstrakcję fazy olejowej. W tym celu skorzystano ze sposobu opisanego w pracy [74]. Na tej podstawie do ekstrakcji użyto siatki o średnicy drutu $63\ \mu\text{m}$ i odległości między sąsiednimi drutami $100\ \mu\text{m}$, wykonanej ze stali nierdzewnej AISI 304. Przed rozpoczęciem pomiarów siatkę przemywano heksanem w myjce ultradźwiękowej przez 5 minut. Następnie nakładano na nią cienką warstwę smaru, po czym próbkę przemywano tym samym niepolarnym rozpuszczalnikiem. W wyniku tego na drutach siatki pozostawał jedynie zagęszczacz.

Etapy procesu ekstrakcji przedstawiono na rysunku 4.23. Zdjęcia siatki wykonano za pomocą mikroskopu Nikon Eclipse LV 100D, stosując obiektyw o powiększeniu $5\times$. Aby zniwelować wpływ heksanu na wyniki analizy, dla każdego smaru stosowano tę samą ilość rozpuszczalnika, aplikowanego za pomocą pipety automatycznej.

Badania mikrostruktury zagęszczaczy smarów plastycznych przeprowadzono w laboratorium badawczym firmy Nanores Sp. z o.o. Sp. k. we Wrocławiu. Skorzystano z mikroskopu DualBeam SEM/PFIB Helios 5 PFIB CXe (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA), który przedstawiono na rysunku 4.24.



Rys. 4.23. Obrazy siatki stalowej w kolejnych etapach ekstrakcji oleju ze smaru plastycznego



Rys. 4.24. Skaningowy mikroskop elektronowy DualBeam SEM/PFIB Helios 5 PFIB CXe (Nanores, Wrocław) [47]

Podczas obrazowania zastosowano napięcie przyspieszające 2 kV oraz prąd rzędu 0,1 nA. Przed analizą w mikroskopie skaningowym preparaty napyłono warstwą złota o grubości 5 nm przy użyciu napyłarki Safematic CCU-010, co pozwoliło zapobiec kumulacji ładunku elektrycznego na powierzchni i uzyskać obrazy o lepszej jakości.

4.4. Metodyka badań na mikroskopie świetlnym

Mikroskopię świetlną wykorzystano w opisanym postępowaniu badawczym do:

- oceny zużycia kul badawczych po testach wykonywanych w warunkach ruchu posuwisto-zwrotnego i obrotowego na tribotesterze UNMT,
- oceny rozmieszczenia cząstek heksagonalnego azotku boru w strukturze smarów plastycznych,
- oceny procesu ekstrakcji oleju bazowego ze smarów plastycznych.

Wymienione czynności przeprowadzono z użyciem mikroskopu świetlnego Nikon Eclipse LV 100D, znajdującego się w zasobach Zakładu Materiałów Pędnych i Smarów WIM WAT. Widok stanowiska badawczego przedstawiono na rysunku 4.25.



Rys. 4.25. Mikroskop świetlny Nikon Eclipse LV 100D
(Zakład Materiałów Pędnych i Smarów, WAT)

Mikroskop był wyposażony w zmotoryzowany stół skanujący w osi X, Y i Z, model Prior ProScan H1P1. Stanowisko zawierało także kamerę cyfrową Nikon DS-1U, umożliwiającą bieżącą obserwację i rejestrację obrazu. Uzyskane obrazy analizowano za pomocą oprogramowania NIS Elements AR. W ramach obecnej pracy skorzystano

z możliwości obserwacji w trybie światła odbitego i przechodzącego, z wykorzystaniem techniki jasnego pola oraz światła spolaryzowanego.

4.5. Metodyka statystycznej analizy wyników badań

W celu analizy i interpretacji wyników badań oraz ustalenia zależności między zmierzonymi wielkościami, skorzystano z metod statystycznych. Obliczenia wykonano w środowisku Microsoft Office Excel. W badaniach właściwości tribologicznych oraz innych właściwości użytkowych smarów plastycznych wykonywano zazwyczaj trzy oznaczenia każdego parametru x . Średnią arytmetyczną wartość tego parametru wyznaczano według zależności:

$$x_{sr} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i. \quad (4.16)$$

Dodatkowo obliczano także odchylenie standardowe σ z próby, które było miarą zmienności parametru x :

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \cdot \sum_{i=1}^n (x_i - x_{sr})^2}. \quad (4.17)$$

W badaniach zdolności adsorpcyjnych próbek heksagonalnego azotku boru, przy analizie izoterm adsorpcji we współrzędnych równania BET skorzystano ze współczynnika determinacji R^2 , który pozwolił na ocenę dopasowania przyjętego modelu do uzyskanych danych adsorpcyjnych:

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_i)^2}, \quad (4.18)$$

gdzie:

y_i – wartość empiryczna zmiennej,

$\hat{y}_i$ – wartość teoretyczna zmiennej wyznaczona z przyjętego modelu,

$\bar{y}_i$ – średnia arytmetyczna z próby dla zmiennej y .

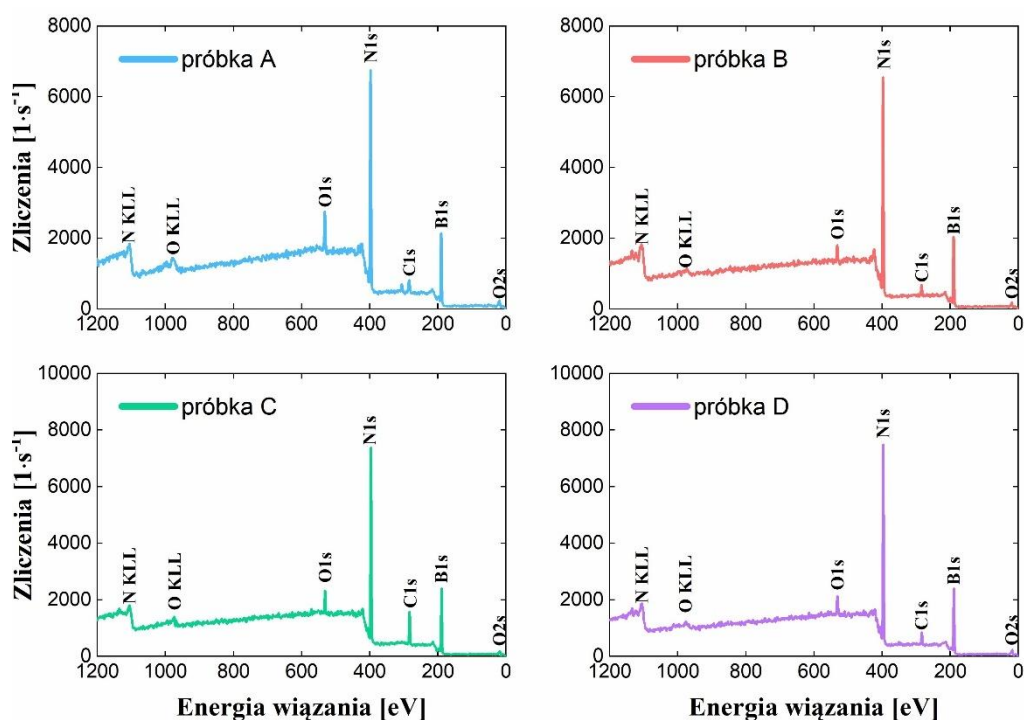
5. Wyniki badań eksperymentalnych

5.1. Wyniki badań właściwości heksagonalnego azotku boru i bazowych smarów plastycznych

5.1.1. Wyniki badań właściwości heksagonalnego azotku boru

5.1.1.1. Wyniki badań stanów chemicznych pierwiastków występujących na powierzchni próbek heksagonalnego azotku boru

Badania właściwości fizykochemicznych proszków rozpoczęto od ilościowej i jakościowej analizy stanów chemicznych pierwiastków obecnych na ich powierzchni. Analizę wykonano w oparciu o wyniki badań zrealizowanych metodą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS). Na rysunku 5.1 przedstawiono szerokokresowe widma niskorozdzielcze dla każdej zbadanej próbki materiału. Wyróżniono na nich najbardziej intensywne linie spektralne.



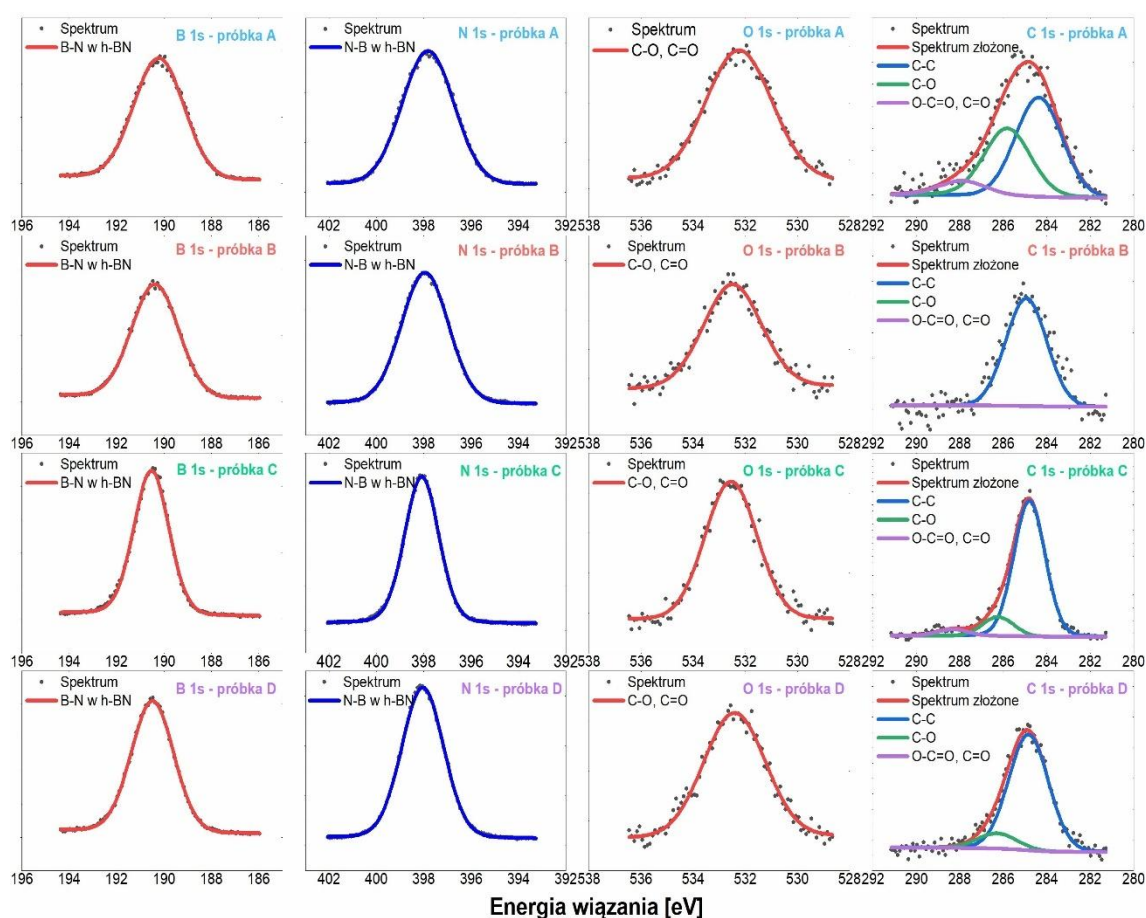
Rys. 5.1. Widma szerokokresowe uzyskane dla badanych próbek materiału

Stężenia atomowe pierwiastków oraz tworzonych przez nie wiązań chemicznych, wyznaczone na podstawie dopasowania linii w widmach wysokorozdzielczych, zestawiono w tabeli 5.1. Sumaryczna koncentracja atomowa boru i azotu we wszystkich analizowanych próbkach wynosiła 83,9–94,6 at. %. Widma wysokorozdzielcze wraz

z dopasowanymi liniami widmowymi przy określonych otoczeniach chemicznych przedstawiono na rysunku 5.2.

Tabela 5.1. Zestawienie koncentracji atomowych (% at.) pierwiastków występujących na powierzchniach próbek z podziałem na dopasowane otoczenia chemiczne

Pierwiastek	B	C			N	O
Energia wiązania [eV]	190,3	284,8	286,3	288,3	397,9	532,5
Otoczenie chemiczne	h-B-N	C-C	C-O	O-C=O	N-B	O-C O=C
Próbka A	43,9	3,0	2,1	0,5	44,8	5,7
Próbka B	45,7	2,9	0,0	0,0	48,9	2,5
Próbka C	41,8	10,5	1,4	0,5	42,1	3,7
Próbka D	45,3	4,8	0,6	0,0	46,2	3,1



Rys. 5.2. Widma wysokorozdzielcze z dopasowanymi liniami widmowymi

Widma w obszarze B 1s dopasowano pojedynczą, symetryczną linią z maksimum odnotowanym przy energii wiązania równej 190,3 eV. Jest to typowe dla boru występującego w azotku boru o układzie heksagonalnym [12]. W zakresie czułości metody rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (~0,5 % at.) nie stwierdzono obecności zarówno form tlenkowych typu BN_xO_y , których przesunięcia były spodziewane przy energii wiązania wynoszącej około 192 eV, jak również form

nieregularnych BNdis, które byłyby wyróżnione linią spektralną zarejestrowaną przy energii wiązania wynoszącej około 189 eV [38].

Widma zebrane w obszarze N 1s dopasowano za pomocą jednej, symetrycznej linii z maksimum widocznym przy energii wiązania 397,9 eV. Takie dopasowanie jest charakterystyczne dla azotu występującego w heksagonalnym azotku boru [12, 38]. Nie wykryto innych stanów chemicznych, które mogłyby odpowiadać utlenionym lub nieregularnym formom azotu.

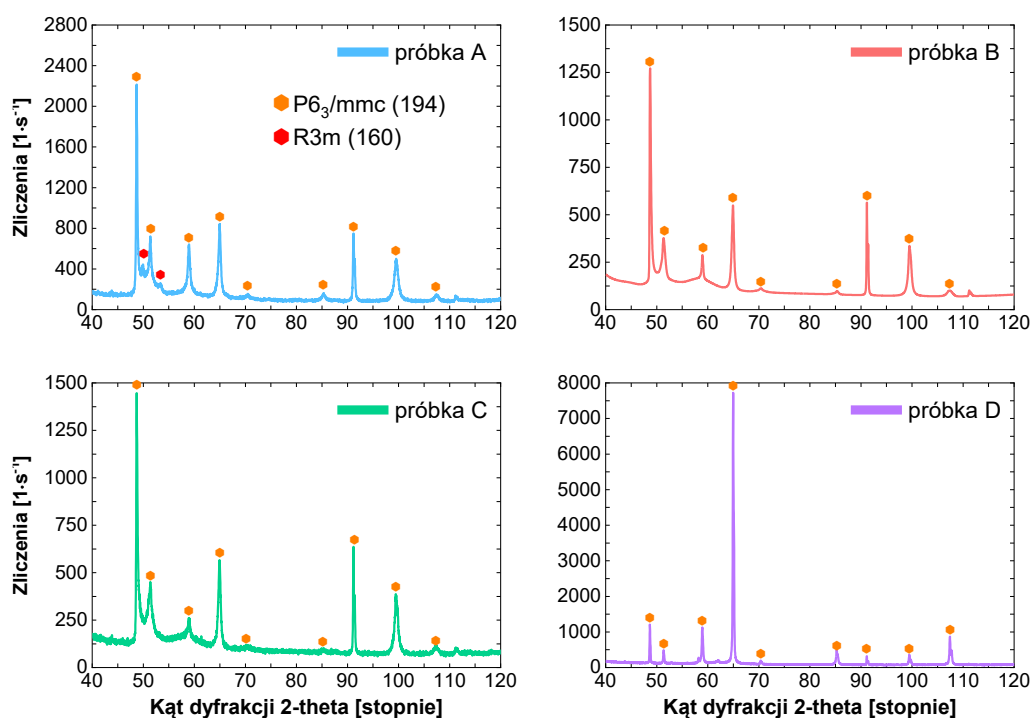
Wszystkie próbki, oprócz głównych składników badanego materiału – azotu i boru – wykazały obecność widm węglowych i tlenowych. Było to związane ze zjawiskiem kontaminacji węglowej, typowym dla metody rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów. Węgiel kontaminacyjny może powstawać w wyniku osadzania na powierzchni próbki materiału poddanego działaniu wiązki elektronów, a także produktów rozkładu węglowodorów i innych związków organicznych pochodzących z komory próżniowej lub zaadsorbowanych na badanej powierzchni [55].

Widmo w obszarze C 1s dopasowano trzema liniami. Pierwsza z nich, związana z maksimum występującym przy energii wiązania 284,8 eV, odpowiadała wiązaniu typu C–C (sp^3) [17, 120]. Druga linia, z maksimum odnotowanym przy energii wiązania wynoszącej 286,3 eV, odpowiadała obecności wiązań typu C–O–C i/lub C–OH [17, 120]. Natomiast trzecia linia, związana z energią wiązania wynoszącą 288,3 eV, wskazywała na wiązania typu O–C=O [17].

Widmo w obszarze O 1s dopasowano jedną linią, z maksimum występującym przy energii wiązania 532,5 eV, co odpowiadało wiązaniom typu O=C i/lub O–C [17, 33, 120]. Niewielkie przesunięcia chemiczne w obszarze O 1s dla poszczególnych związków zawierających tlen (zarówno organicznych jak i nieorganicznych) powodowały nakładanie się linii, uniemożliwiając jednoznaczną interpretację widma.

5.1.1.2. Wyniki badań struktury krystalicznej heksagonalnego azotku boru

Po zidentyfikowaniu stanów chemicznych pierwiastków obecnych na powierzchni próbek analizowanego materiału przystąpiono do badań mających na celu określenie ich struktury krystalicznej. Pomiary wykonano metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), a ich wyniki przedstawiono na rysunku 5.3 w postaci dyfraktogramów. Zidentyfikowane grupy przestrzenne zostały opisane zgodnie z międzynarodową notacją [40].



Rys. 5.3. Dyfraktogramy uzyskane dla próbek badanego materiału

Wszystkie próbki, poprzez dopasowanie odpowiedniego wzorca referencyjnego dyfraktogramu pochodzącego z bazy [16], wykazały obecność azotku boru o heksagonalnej strukturze krystalicznej. Korelowało to z wynikami badań uzyskanych metodą XPS.

W próbce A zidentyfikowano dwa rodzaje heksagonalnego azotku boru, różniące się budową sieci krystalicznej. Grupa przestrzenna nr 194 (P6₃/mmc) oznaczała materiał o typowym heksagonalnym układzie krystalograficznym, natomiast grupa przestrzenna nr 160 (R3m) wskazywała na trygonalny układ krystalograficzny [40]. W tym przypadku układ trygonalny rozpatruje się jako romboedryczną wersję układu heksagonalnego [137]. W pozostałych próbkach wykryto wyłącznie grupę przestrzenną o numerze 194. Jak stwierdzono w punkcie 1.3.4, układ krystalograficzny odpowiadający tej grupie jest najczęściej identyfikowany w próbkach heksagonalnego azotku boru.

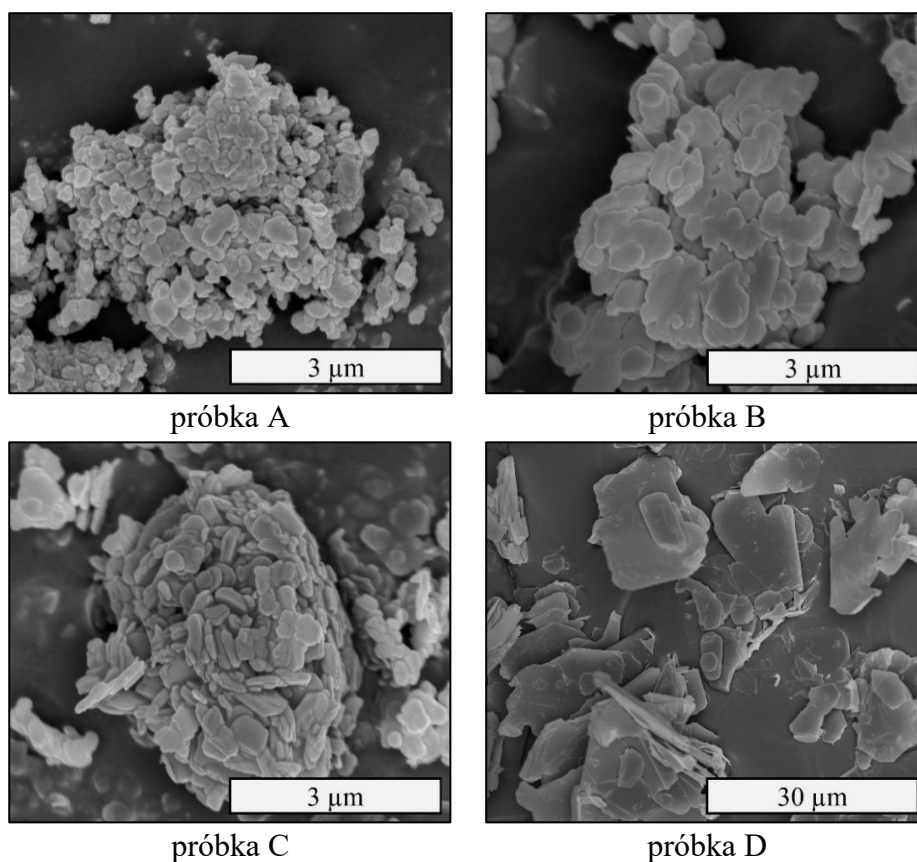
Zbliżony układ dyfraktogramów pod względem szerokości pików dyfrakcyjnych oraz intensywności promieniowania rentgenowskiego przy określonych wartościach kąta dyfrakcji odnotowano dla próbek B i C, co sugerowało możliwe podobieństwo w zakresie morfologii cząstek tych materiałów. Porównanie dyfraktogramu próbki D z pozostałymi wykazało, że w przypadku tego dodatku piki dyfrakcyjne były węższe, co mogło świadczyć o różnicach w morfologii jego cząstek względem pozostałych trzech próbek h-BN.

Obecność dodatkowej grupy przestrzennej w próbce A wskazywała na zmiany w ułożeniu płaszczyzn atomowych. W heksagonalnym azotku boru atomy boru i azotu są ułożone naprzemiennie w kolejnych warstwach. W trygonalnej odmianie warstwy są przesunięte względem siebie co oznacza, że pełny cykl powtarza się dopiero po trzech warstwach. Zmiany w sekwencji układania warstw mogą być efektem związanym z rozmiarami cząstek. Takie zmiany mogą zachodzić na przykład w procesie nanostrukturyzacji, o czym wspomniano w punkcie 1.3.3.

Warto także odnotować, że próbka A została pozyskana od innego dostawcy niż pozostałe, zatem warunki produkcji i przetwarzania materiału mogły być różne, co także mogło decydować o strukturze krystalicznej materiałów.

5.1.1.3. Wyniki badań morfologii i rozmiarów cząstek heksagonalnego azotku boru

W celu określenia morfologii cząstek pochodzących z czterech analizowanych próbek smaru stałego przeprowadzono ich obrazowanie za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM). Rezultaty tych badań przedstawiono na rysunku 5.4.

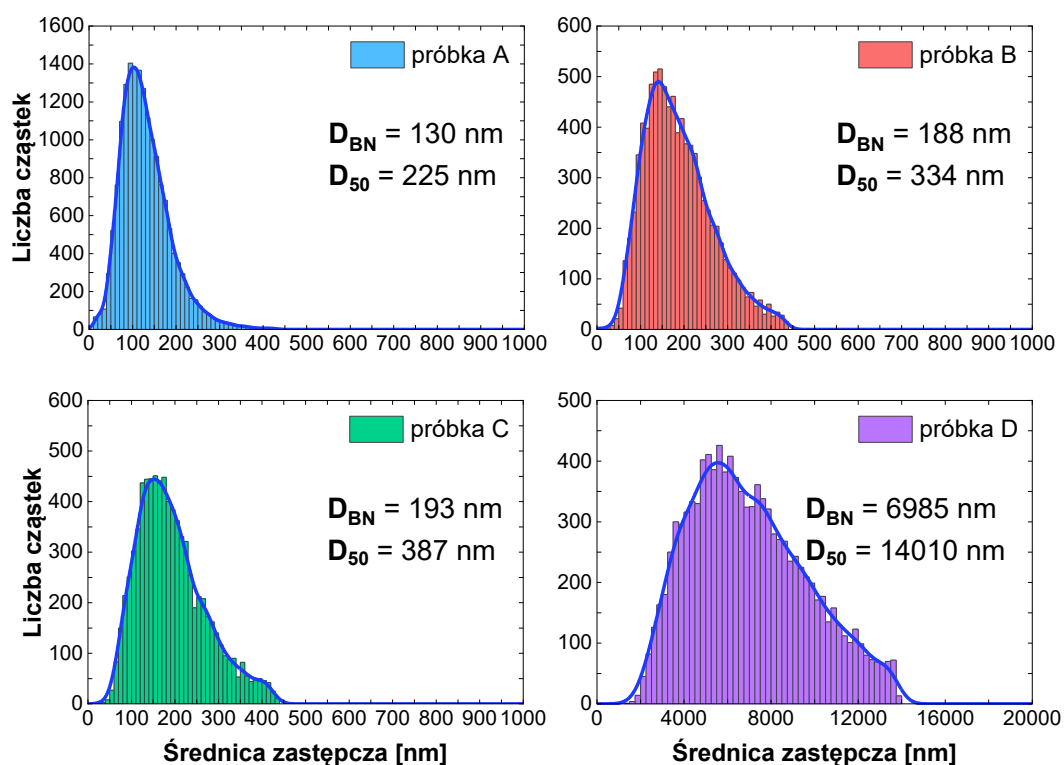


Rys. 5.4. Obrazy cząstek heksagonalnego azotku boru (SEM)

Cząstki heksagonalnego azotku boru miały nieizometryczny kształt, co oznaczało, że nie wykazywały regularnej, symetrycznej formy. Nie były to cząstki o sferycznym

kształcie, cechowały się raczej pokrojem płytkowym i blaszkowym. Na obrazach mikroskopowych widoczne były także różnice w rozmiarze cząstek w zależności od próbki h-BN. Próbka A charakteryzowała się obecnością najdrobniejszych cząstek o regularnej strukturze. W przypadku próbek B i C cząstki były większe i wykazywały wyraźnie ukształtowaną formę płytkową. Próbka D wyróżniała się największymi cząstkami o dobrze rozwiniętych krawędziach i regularnym kształcie.

Szczegółową analizę rozmiarów cząstek pochodzących z poszczególnych próbek przeprowadzono metodą analizy obrazu, zgodnie z procedurą opisaną w podpunkcie 4.1.1.3. Sporządzane w przyjęty sposób rozkłady rozmiarów cząstek h-BN przedstawiono na rysunku 5.5. Dane dotyczące liczby cząstek poddanych analizie oraz wartości parametrów opisujących rozmiary cząstek h-BN przedstawiono w tabeli 5.2.



Rys. 5.5. Rozkłady rozmiarów cząstek poszczególnych próbek heksagonalnego azotku boru

Tabela 5.2. Parametry określające rozmiar cząstek heksagonalnego azotku boru

Próbka	Liczba cząstek	Liczba nanocząstek	Udział nanocząstek [%]	Średnica zastępcza D_{BN} [nm]	Średnica zastępcza D_{50} [nm]
A	16858	5625	33,4	130	225
B	8900	971	10,9	188	334
C	8032	736	9,2	193	387
D	10825	0	0	6985	14010

Próbka A zawierała cząstki o rozmiarze w zakresie od 10 do 440 nm. Średni rozmiar tych cząstek wynosił 130 nm, a wśród nich 33,4% miało średnicę mniejszą niż 100 nm, co pozwalało zaklasyfikować je jako nanocząstki. W przypadku próbki B zaobserwowano cząstki o rozmiarach do 440 nm, ze średnią średnicą wynoszącą 188 nm. Udział nanocząstek w tej próbce wynosił 10,9%. Probka C charakteryzowała się cząstkami o rozmiarach do 440 nm, a ich średni rozmiar wynosił 193 nm. Udział nanocząstek w tej próbce wyniósł 9,2%, co było zbliżone do wartości uzyskanej dla próbki B. Probka D różniła się od pozostałych pod względem wielkości cząstek – zawierała wyłącznie mikrocząstki o rozmiarach od 1490 do 13820 nm, ze średnią średnicą ekwiwalentną równą 6985 nm.

Rezultaty uzyskane dla poszczególnych próbek heksagonalnego azotku boru wzmocniły przypuszczenia sformułowane na podstawie analizy wyników badań metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD). Probki B i C wykazały zbliżone rozmiary cząstek, natomiast w przypadku próbki D odnotowano znacznie większe cząstki w porównaniu do pozostałych rodzajów h-BN. Dla próbki A stwierdzono z kolei istotny udział populacji nanocząstek, co wiązało się zapewne z koniecznością nanostrukturyzacji. Zabieg ten mógł doprowadzić do pewnych modyfikacji w strukturze krystalicznej cząstek h-BN, które opisano w podpunkcie 5.1.1.2.

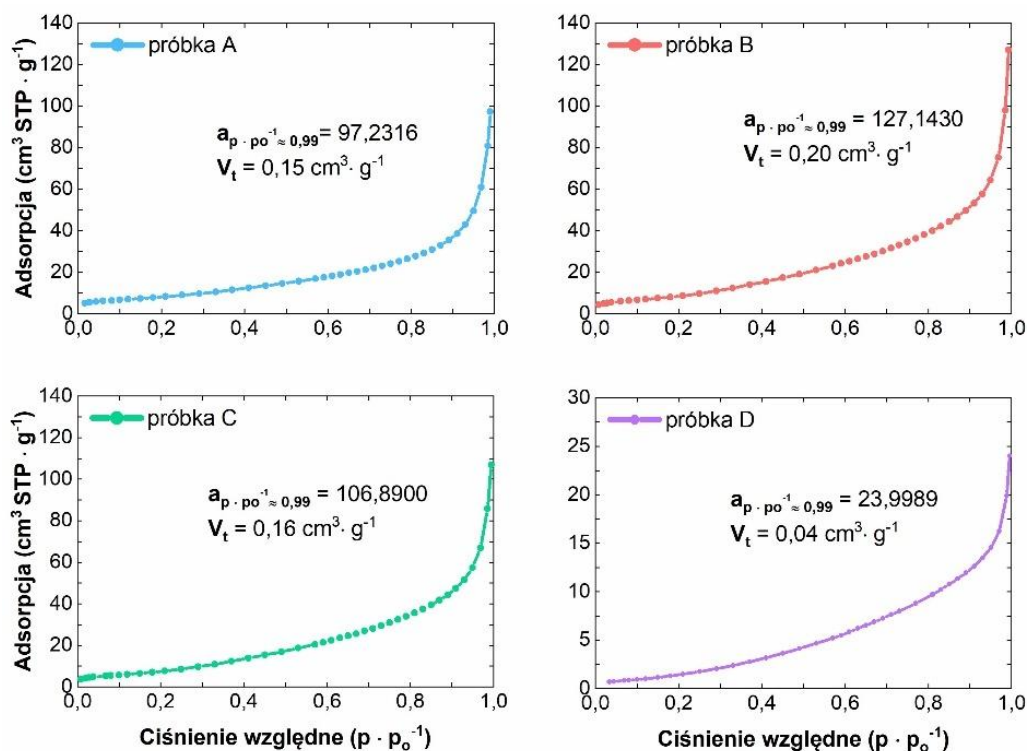
5.1.1.4. Wyniki badań struktury porowatej cząstek heksagonalnego azotku boru

W celu określenia struktury porowatej cząstek heksagonalnego azotku boru przeprowadzono pomiary adsorpcyjne. Niskotemperaturowe izotermy adsorpcji azotu uzyskane dla czterech analizowanych próbek przedstawiono na rysunku 5.6.

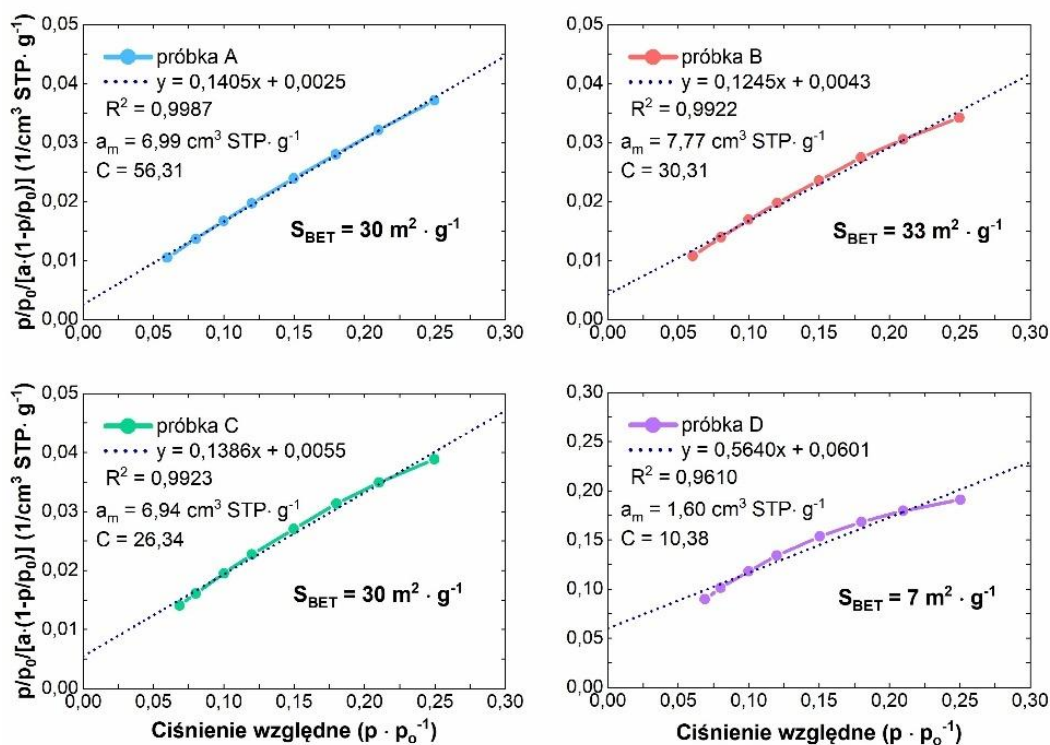
Na podstawie uzyskanych danych adsorpcyjnych odnotowano wartość ciśnienia względnego $p/p_0 \approx 0,99$, bliską ciśnieniu pary nasyconej. Na rysunku 5.6 wskazano wartość tego ciśnienia dla każdej z analizowanych próbek heksagonalnego azotku boru. Następnie, według zależności 4.6, obliczono całkowitą objętość porów V_t , a uzyskane wyniki również przedstawiono na rysunku 5.6.

Analizując dane adsorpcyjne zgodnie z metodą BET [19], przyjęto przedział ciśnień względnych od 0 do 0,25, w którym doświadczalne izotermy adsorpcji wykazywały niemal liniowy charakter i dobrze spełniały równanie BET (zależność 4.2). Potwierdziły to wartości współczynnika determinacji R^2 , opisujące dopasowanie

uzyskanych wyników do przyjętego modelu liniowego. Izotermy adsorpcji we współrzędnych równania BET przedstawiono na rysunku 5.7.



Rys. 5.6. Doświadczalne niskotemperaturowe izotermy adsorpcji azotu uzyskane dla poszczególnych próbek heksagonalnego azotku boru

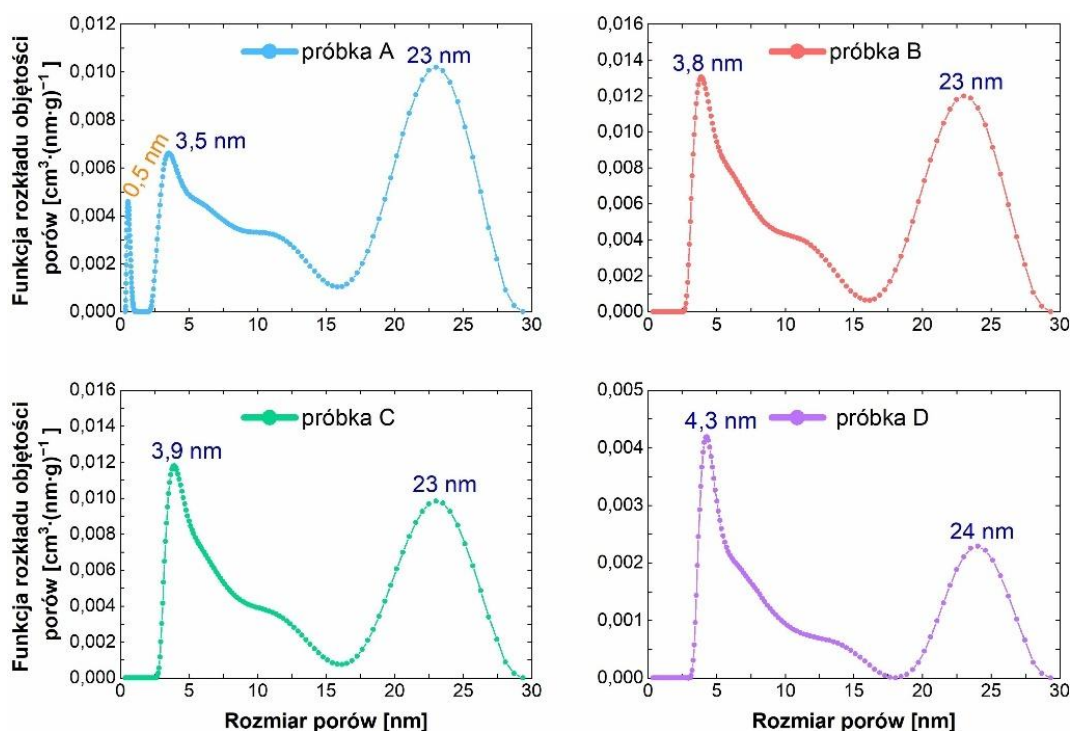


Rys. 5.7. Izotermy adsorpcji we współrzędnych równania BET

Po aproksymacji danych doświadczalnych za pomocą równania BET wyznaczono jego parametry dla każdej z próbek heksagonalnego azotku boru. Na podstawie wartości współczynnika kierunkowego oraz wyrazu wolnego funkcji liniowej obliczono pojemność monowarstwy (a_m) oraz stałą równowagi adsorpcji (C), wykorzystując zależności 4.3 oraz 4.4. Następnie obliczono powierzchnię właściwą S_{BET} cząstek h-BN według zależności 4.5. Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunku 5.7.

Niskotemperaturowe izotermy adsorpcji azotu wykorzystano również do wyznaczenia funkcji rozkładu objętości porów metodą nielokalnej teorii funkcjonału gęstości. Obliczenia przeprowadzono przy użyciu programu numerycznego SAIEUS [112]. Uzyskane funkcje oraz charakterystyczne rozmiary porów zidentyfikowane w każdej próbce heksagonalnego azotku boru przedstawiono na rysunku 5.8.

Wartości parametrów określających strukturę porowatą cząstek heksagonalnego azotku boru zebrano w tabeli 5.3.



Rys. 5.8. Funkcje rozkładu objętości porów uzyskane dla poszczególnych próbek heksagonalnego azotku boru

Tabela 5.3. Parametry określające porowatość cząstek heksagonalnego azotku boru

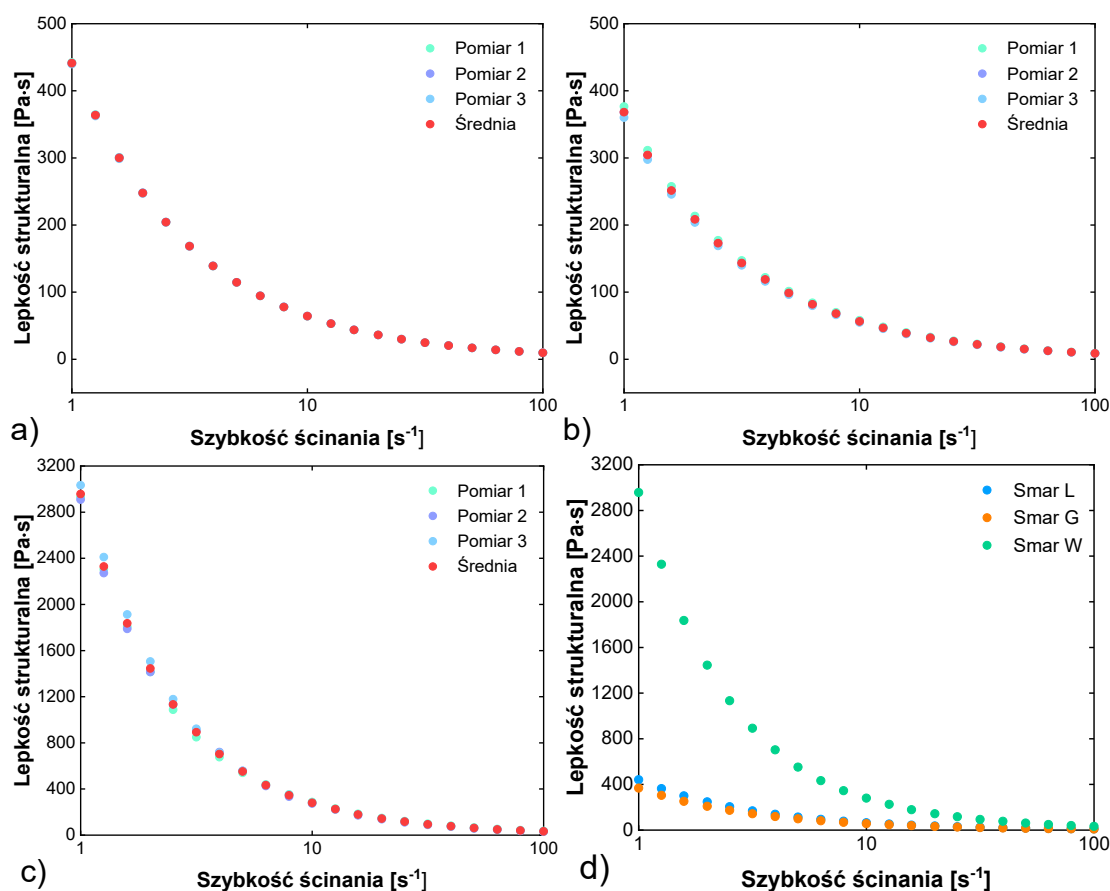
Próbka	Powierzchnia właściwa S_{BET} [m ² ·g ⁻¹]	Całkowita objętość porów V_t [cm ³ ·g ⁻¹]	Typowe rozmiary porów [nm]
A	30	0,15	0,5; 3,5; 23
B	33	0,20	3,8; 23
C	30	0,16	3,9; 23
D	7	0,04	4,3; 24

Największą powierzchnię właściwą ($33 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) oraz największą całkowitą objętość porów ($0,20 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) odnotowano dla próbki B. Wartości tych parametrów dla próbek A i C były zbliżone. Analiza wyników pomiarów adsorpcyjnych wykazała istotne różnice w przypadku próbki D, która charakteryzowała się najmniejszą powierzchnią właściwą oraz całkowitą objętością porów w porównaniu z pozostałymi próbkami. Wszystkie próbki heksagonalnego azotku boru wykazywały niejednorodną strukturę porowatą, głównie w zakresie mezoporów, których charakterystyczne rozmiary wynosiły około 4 nm i 23 nm. Dodatkowo, w próbce A zidentyfikowano pory o rozmiarach bliskich 0,5 nm, co pozwoliło zaklasyfikować ten rodzaj heksagonalnego azotku boru jako materiał nanoporowaty.

5.1.2. Wyniki badań właściwości reologicznych bazowych smarów plastycznych

W oparciu o pomiary na reometrze rotacyjnym uzyskano krzywe lepkości bazowych smarów plastycznych w zakresie szybkości ścinania od 1 do 100 s^{-1} . Na rysunku 5.9 przedstawiono wyniki trzech pomiarów zarejestrowanych dla każdej z próbek oraz uśrednione wartości lepkości w funkcji szybkości ścinania. Dodatkowo, dla porównania właściwości poszczególnych smarów bazowych zestawiono ze sobą ich uśrednione lepkości.

Lepkość dynamiczna bazowego smaru litowego L przy najmniejszej szybkości ścinania (1 s^{-1}) wynosiła $441,08 \text{ Pa} \cdot \text{s}$. Wraz ze wzrostem szybkości ścinania jego lepkość malała, osiągając wartość $9,62 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ przy 100 s^{-1} . Lepkość smaru litowego G zmieniała się w zbliżony sposób, choć jej wartości były nieco niższe. Przy szybkości 1 s^{-1} lepkość tej kompozycji wyniosła $368,15 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, natomiast przy 100 s^{-1} była równa $8,75 \text{ Pa} \cdot \text{s}$. Lepkości obu smarów litowych były zbliżone, szczególnie dla szybkości większej od 10 s^{-1} . Było to związane z tym, że obie kompozycje opracowano na bazie tego samego oleju zagęszczacza litowego. W przypadku smaru G zastosowano jednak dodatkowo dialkilotiofosforan cynku oraz siarkowany izobutylen. Ich płynna postać oraz rozpuszczenie w fazie olejowej były powodem obniżenia lepkości strukturalnej tej kompozycji. Smar wapniowy oznaczonym symbolem W charakteryzował się zdecydowanie największą lepkością strukturalną. Przy najmniejszej szybkości ścinania (1 s^{-1}) wynosiła ona $2957,50 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, natomiast przy 100 s^{-1} była równa $32,46 \text{ Pa} \cdot \text{s}$.



Rys. 5.9. Wyniki pomiarów lepkości strukturalnej: a) smar litowy (L), b) smar litowy (G), c) smar wapniowy (W), d) porównanie lepkości smarów bazowych

Obserwowany we wszystkich próbkach spadek lepkości wraz ze wzrostem szybkości ścinania był typowy dla cieczy nienewtonowskich, jakimi są smary plastyczne. Działanie sił ścinających prowadziło do reorganizacji ich struktury wewnętrznej, czego skutkiem było zmniejszenie oporu przepływu. Zjawisko to było szczególnie wyraźne w przypadku smaru wapniowego, który dopiero przy większych szybkościach ścinania zyskiwał lepszą płynność, związaną ze znacznym zmniejszeniem lepkości.

5.1.3. Podsumowanie

W bieżącym podrozdziale zgromadzono i omówiono wyniki badań dotyczących właściwości fizykochemicznych heksagonalnego azotku boru oraz właściwości reologicznych bazowych smarów plastycznych. Na podstawie przeprowadzonych analiz sformułowano następujące wnioski:

- we wszystkich próbkach materiału zidentyfikowano stany chemiczne związane z obecnością azotu i boru, charakterystyczne dla azotku boru o strukturze

heksagonalnej. Nie wykryto istotnych zanieczyszczeń, które mogłyby wpłynąć na stan chemiczny materiałów i ich właściwości;

- analiza dyfrakcyjna wykazała, że wszystkie próbki posiadały układy krystalograficzne typowe dla heksagonalnego azotku boru. Próbka A wyróżniała się obecnością dodatkowej fazy trygonalnej, rozpatrywanej jako romboedryczna odmiana układu heksagonalnego. Obecność tej struktury mogła być powiązana z dużą zawartością nanocząstek, co sugeruje, że zmniejszenie rozmiarów cząstek do skali nanometrycznej mogło wpłynąć na ukształtowanie się alternatywnego układu krystalicznego;
- udział frakcji nanocząstek i mikrocząstek w każdej z próbek był zróżnicowany, co było zgodne z założeniami eksperymentalnymi i umożliwiło realizację dalszych celów pracy;
- próbki różniły się pod względem struktury porowatej, określonej przez powierzchnię właściwą, całkowitą objętość porów oraz rozmiary tych porów. Próbka A, oprócz dominującej zawartości nanocząstek, wyróżniała się również obecnością nanoporów;
- bazowe smary plastyczne wykazywały zróżnicowaną lepkość strukturalną w szerokim zakresie szybkości ścinania ($1\text{--}100\text{ s}^{-1}$). Najwyższą lepkość zaobserwowano dla smaru wapniowego. Smary litowe charakteryzowały się podobnym poziomem lepkości, jednak dodatek dialkyloditiofosforanu cynku oraz siarkowanego izobutyleny do bazowego smaru litowego przyczynił się do jej obniżenia.

5.2. Wyniki badań właściwości tribologicznych smarów plastycznych

5.2.1. Wyniki badań oporów tarcia i zużycia w ruchu posuwisto-zwrotnym na UNMT

Pierwsza część badań tribologicznych przeprowadzonych na stanowisku UNMT dotyczyła oceny oporów tarcia i zużycia w warunkach ruchu posuwisto-zwrotnego. W pierwszym wariantcie eksperymentów (tabela 4.2) zastosowano amplitudę ruchu ślizgowego wynoszącą 10 mm oraz częstotliwość 10 Hz.

Zbiórce wyniki średnich wartości parametrów określających właściwości tribologiczne, które zostały wyznaczone dla smarów litowych przedstawiono w tabelach 5.4–5.6, odnoszących się do kolejnych obciążeń. Na rysunku 5.10 przedstawiono

porównanie wartości średniego współczynnika tarcia μ_{sr} i zużycia płytki Z_p , które uzyskano dla tych smarów.

Tabela 5.4. Wyniki badań w ruchu posuwisto-zwrotnym uzyskane w pierwszym wariancie testowym przy obciążeniu 50 N dla smarów litowych (L)

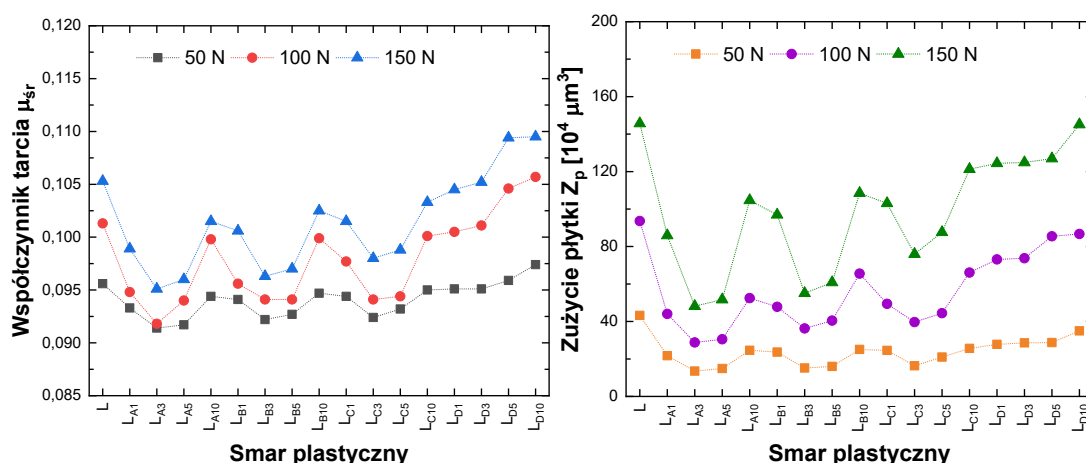
Próbka	μ_{sr}		$d_{k\dot{s}r} [\mu m]$		$w_p [\mu m]$		$Z_p [10^4 \mu m^3]$	
	Wartość	σ	Wartość	σ	Wartość	σ	Wartość	σ
L	0,0956	0,0022	192,25	9,15	187,934	8,683	43,263	5,574
L _{A1}	0,0933	0,0004	175,12	4,29	171,541	4,201	21,737	2,304
L _{A3}	0,0914	0,0002	168,35	2,56	163,757	1,231	13,547	1,034
L _{A5}	0,0917	0,0006	171,78	10,05	167,409	5,867	14,893	1,982
L _{A10}	0,0944	0,0017	173,39	3,23	169,555	0,489	24,645	4,104
L _{B1}	0,0941	0,0009	175,87	4,37	171,519	5,450	23,635	2,784
L _{B3}	0,0922	0,0019	164,68	1,81	161,378	2,938	15,161	1,478
L _{B5}	0,0927	0,0007	179,11	3,85	173,638	3,288	16,004	2,996
L _{B10}	0,0947	0,0012	175,31	2,83	173,856	4,318	25,084	2,225
L _{C1}	0,0944	0,0009	171,97	2,91	169,719	2,600	24,552	0,971
L _{C3}	0,0924	0,0007	167,92	6,60	168,516	5,474	16,339	3,548
L _{C5}	0,0932	0,0003	169,92	7,53	168,036	4,526	21,023	3,457
L _{C10}	0,0950	0,0006	172,42	9,23	170,228	4,468	25,632	4,009
L _{D1}	0,0951	0,0006	173,97	6,26	167,226	5,056	27,800	1,174
L _{D3}	0,0951	0,0001	172,26	8,56	167,930	4,538	28,602	3,812
L _{D5}	0,0959	0,0023	172,32	5,40	167,102	1,613	28,764	3,736
L _{D10}	0,0974	0,0037	171,58	5,23	166,329	4,206	34,994	1,388

Tabela 5.5. Wyniki badań w ruchu posuwisto-zwrotnym uzyskane w pierwszym wariancie testowym przy obciążeniu 100 N dla smarów litowych (L)

Próbka	μ_{sr}		$d_{k\dot{s}r} [\mu m]$		$w_p [\mu m]$		$Z_p [10^4 \mu m^3]$	
	Wartość	σ	Wartość	σ	Wartość	σ	Wartość	σ
L	0,1013	0,0025	254,48	4,37	248,276	4,001	93,586	5,989
L _{A1}	0,0948	0,0037	237,59	7,84	235,115	5,303	44,006	1,800
L _{A3}	0,0918	0,0033	218,03	4,83	213,425	7,813	28,808	2,152
L _{A5}	0,0940	0,0011	217,76	7,05	214,827	8,357	30,517	9,231
L _{A10}	0,0998	0,0021	225,82	4,30	222,269	2,276	52,434	1,306
L _{B1}	0,0956	0,0030	242,61	5,01	240,139	6,216	47,804	2,859
L _{B3}	0,0941	0,0017	228,49	5,20	226,139	7,792	36,304	2,938
L _{B5}	0,0941	0,0009	230,63	8,32	226,664	4,705	40,467	2,299
L _{B10}	0,0999	0,0012	229,65	6,85	224,526	3,202	65,507	3,508
L _{C1}	0,0977	0,0028	219,46	9,48	220,200	12,509	49,393	4,773
L _{C3}	0,0941	0,0007	232,95	3,14	230,736	2,887	39,648	1,425
L _{C5}	0,0944	0,0036	222,55	5,47	222,367	6,093	44,452	5,259
L _{C10}	0,1001	0,0007	230,87	3,53	226,797	1,907	66,108	2,471
L _{D1}	0,1005	0,0035	249,17	2,94	242,604	4,240	73,147	4,136
L _{D3}	0,1011	0,0049	263,02	12,09	255,433	13,617	73,763	4,735
L _{D5}	0,1046	0,0023	248,04	5,66	247,511	4,513	85,435	9,158
L _{D10}	0,1057	0,0037	255,19	13,39	250,017	15,491	86,675	3,111

Tabela 5.6. Wyniki badań w ruchu posuwisto-zwrotnym uzyskane w pierwszym wariancie testowym przy obciążeniu 150 N dla smarów litowych (L)

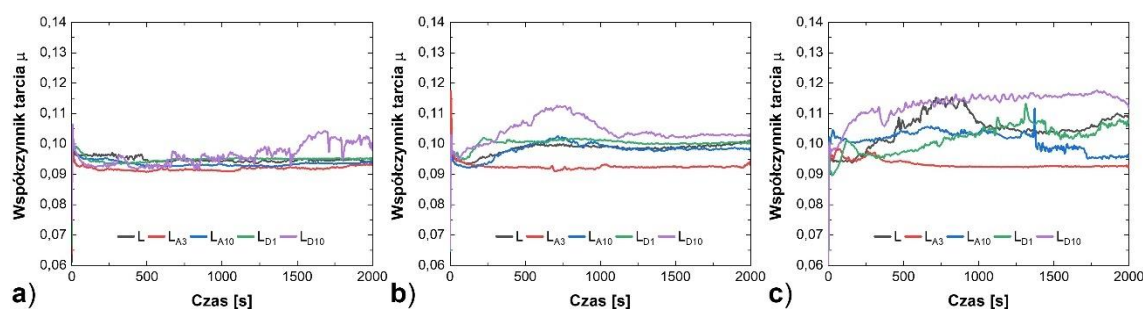
Próbka	μ_{sr}		$d_{ksr} [\mu m]$		$w_p [\mu m]$		$Z_p [10^4 \mu m^3]$	
	Wartość	σ	Wartość	σ	Wartość	σ	Wartość	σ
L	0,1053	0,0004	386,34	1,58	383,915	2,830	145,669	7,440
L _{A1}	0,0989	0,0032	342,89	6,63	340,462	1,743	85,903	5,909
L _{A3}	0,0951	0,0015	330,29	1,86	326,954	3,139	48,187	4,346
L _{A5}	0,0960	0,0034	317,52	0,79	315,633	1,180	51,677	10,569
L _{A10}	0,1015	0,0012	383,11	6,31	376,684	3,824	104,643	1,959
L _{B1}	0,1006	0,0010	374,67	3,85	372,354	3,647	96,944	5,905
L _{B3}	0,0963	0,0012	335,18	13,80	331,557	14,019	55,067	8,185
L _{B5}	0,0970	0,0028	343,92	13,56	341,413	8,247	60,844	6,757
L _{B10}	0,1025	0,0009	378,62	12,96	376,212	12,694	108,485	3,093
L _{C1}	0,1015	0,0018	370,91	17,16	367,871	16,726	103,077	7,767
L _{C3}	0,0980	0,0027	339,51	8,04	335,728	4,714	75,962	3,380
L _{C5}	0,0988	0,0007	377,92	12,75	373,912	10,203	87,616	12,319
L _{C10}	0,1033	0,0026	376,12	4,22	373,125	4,316	121,271	21,074
L _{D1}	0,1045	0,0024	349,80	14,56	344,413	14,913	124,402	2,196
L _{D3}	0,1052	0,0042	382,00	4,87	377,713	5,108	124,831	17,190
L _{D5}	0,1094	0,0007	380,30	3,09	375,740	0,844	126,926	23,145
L _{D10}	0,1095	0,0035	374,40	7,33	368,632	7,543	145,088	2,839



Rys. 5.10. Wartości współczynnika tarcia i zużycia płytki uzyskane dla smarów litowych (L) w pierwszym wariancie testowym

Przy smarowaniu kompozycją bazową w warunkach obciążenia węzła tarcia siłą 50 N wartość średniego współczynnika tarcia wyniosła 0,0956, a zużycie płytki było równe $43,263 \cdot 10^4 \mu m^3$. Zwiększenie obciążenia do 100 N spowodowało wzrost wartości tych parametrów ($\mu_{sr} = 0,1013$, $Z_p = 93,586 \cdot 10^4 \mu m^3$). Analogiczna tendencja wystąpiła przy zmianie obciążenia na 150 N ($\mu_{sr} = 0,1053$, $Z_p = 145,669 \cdot 10^4 \mu m^3$). Zwiększanie nacisków w strefie styku stopniowo osłabiało odporność warstwy smarnej, co skutkowało wahaniem oporów tarcia w czasie, szczególnie przy największym obciążeniu (rys. 5.11). Wraz ze wzrostem obciążenia odnotowano także poszerzenie śladu zużycia na płytce oraz

zwiększenie średnicy skazy na kuli. Zaobserwowano także większe zużycie objętościowe płytki, co wskazywało na intensyfikację procesu zużywania w strefie kontaktu stalowych elementów modelowego węzła tarcia UNMT, wynikającą z degradacji filmu smarnego.



Rys. 5.11. Wpływ obciążenia węzła tarcia UNMT na zmiany wartości współczynnika tarcia w czasie testów wykonanych dla wybranych smarów litowych (L) w pierwszym wariancie testowym: a) obciążenie 50 N, b) obciążenie 100 N, c) obciążenie 150 N

Na właściwości tribologiczne smaru litowego wpłynęło użycie heksagonalnego azotku boru. Największe korzyści uzyskano przy dodatku A, wykazującym najmniejszą granulację, największy udział frakcji nanocząstek (tabela 5.2) oraz rozbudowaną strukturę porowatą cząstek (tabela 5.3). Spośród kompozycji zawierających ten dodatek, najmniejsze wartości ocenianych parametrów tribologicznych uzyskano dla smaru L_{A3} . W warunkach obciążenia 50 N średni współczynnik tarcia dla tego smaru litowego wynosił 0,0914. Wraz ze zwiększeniem obciążenia opory tarcia rosły ($\mu_{sr} = 0,0918$ dla 100 N, $\mu_{sr} = 0,0951$ dla 150 N), jednak zmiany te były mniej wyraźne niż w przypadku próbki bazowej. Ponadto, zastosowanie smaru L_{A3} przyczyniło się do stabilizacji współczynnika tarcia w czasie, niezależnie od obciążenia układu ciernego (rys. 5.11). Skutkowało to zmniejszeniem wartości μ_{sr} o około 4,4%, 9,4% oraz 9,7% przy kolejnych obciążeniach względem smaru bazowego. Użycie smaru L_{A3} ograniczyło również ubytek materiału próbki stalowej, który wyniósł kolejno $13,547 \cdot 10^4 \mu m^3$, $28,808 \cdot 10^4 \mu m^3$ oraz $48,187 \cdot 10^4 \mu m^3$. Oznaczało to redukcję zużycia o około 68,7%, 69,2% oraz 66,9% w stosunku do smaru bazowego. Zmniejszenie tych wartości wynikało między innymi z ograniczenia szerokości śladu zużycia na płytce oraz średnicy skazy na kuli. Zmiany te zawierały się w przedziale od około 24 do 57 μm , w zależności od obciążenia. Dowodziło to skuteczniejszej ochrony przed zużyciem, wynikającej z działania heksagonalnego azotku boru.

Nieznacznie większe wartości parametrów określających właściwości tribologiczne odnotowano dla kompozycji L_{A5} . Mniej efektywne było natomiast zastosowanie skrajnych stężeń dodatku A (1% i 10%). W przypadku najmniejszego

stężenia można założyć, że liczba cząstek h-BN w strefie tarcia była zbyt mała, by zapewnić skuteczniejsze działanie przeciwcierne i lepszą ochronę przeciwzużyciową. Z kolei przy stężeniu 10% mogło dochodzić do nadmiernej aglomeracji cząstek h-BN, co prowadziło do ograniczenia dopływu smaru do mikroobszarów kontaktu, a tym samym zwiększało opory ruchu i powodowało pewne nieregularności w ich charakterystyce, świadczące o niestabilności warstwy smarnej (rys. 5.11).

Podobnie jak w przypadku dodatku A, wśród smarów zawierających heksagonalny azotek boru pochodzący z próbek B i C najbardziej właściwym stężeniem okazało się 3%. Dla smaru L_{B3} wartości średniego współczynnika tarcia wynosiły przy kolejnych obciążeniach 0,0922, 0,0941, 0,0963, a wartości zużycia $15,161 \cdot 10^4 \mu\text{m}^3$, $36,304 \cdot 10^4 \mu\text{m}^3$ i $55,067 \cdot 10^4 \mu\text{m}^3$. Dla smaru L_{C3} było to odpowiednio 0,0924, 0,0941, 0,0980 oraz $16,339 \cdot 10^4 \mu\text{m}^3$, $39,648 \cdot 10^4 \mu\text{m}^3$ i $75,962 \cdot 10^4 \mu\text{m}^3$. Wyniki uzyskane dla tych kompozycji wskazywały, że skuteczność obu dodatków była porównywalna, szczególnie przy dwóch początkowych obciążeniach. Mogło to być związane ze zbliżonymi właściwościami fizykochemicznymi tych rodzajów h-BN, głównie w zakresie rozmiarów cząstek (tabela 5.2). Niemniej jednak dodatek B spisał się lepiej, zarówno pod względem właściwości przeciwtarciowych, jak i przeciwzużyciowych. Było to związane z jego nieznacznie mniejszą granulacją i bardziej rozwiniętą porowatością cząstek (tabela 5.3). Wnioski dotyczące zastosowania pozostałych stężeń tych dodatków były równoznaczne z obserwacjami odnoszącymi się do dodatku A.

Wśród smarów zawierających heksagonalny azotek boru pochodzący z próbki D, wartości współczynnika tarcia były większe niż w przypadku kompozycji z domieszką pozostałych typów h-BN. Dla smaru L_{D10} odnotowano wręcz zwiększenie wartości μ_{sr} o około 1,9% przy obciążeniu 50 N, 4,3% przy 100 N i 4,0% przy 150 N względem smaru bazowego. Taka ilość dodatku D prowadziła do obniżenia trwałości filmu smarnego i jego postępującej niestabilności (rys. 5.11). Podobna tendencja wystąpiła dla smaru L_{D5} . Dla niższych stężeń (1% i 3%) wartości współczynnika tarcia były bardziej zbliżone do parametrów smaru bazowego i jednocześnie bardziej stabilne w czasie, co przedstawiono na przykładzie smaru L_{D1} (rys. 5.11). Zastosowanie tego dodatku, niezależnie od stężenia, wpłynęło jednak na zmniejszenie zużycia elementów układu ciernego, co świadczyło o możliwości przedostawania się niewielkiej ilości cząstek h-BN do strefy tarcia i ich działaniu ochronnym. Mniejsza skuteczność tego rodzaju heksagonalnego azotku boru względem pozostałych była związana z jego największą granulacją (tabela 5.2) i słabo rozwiniętą porowatością cząstek (tabela 5.3).

W tabelach 5.7–5.9 zestawiono średnie wartości każdego z analizowanych parametrów określających właściwości tribologiczne, dotyczące smarów wapniowych. Porównanie średnich wartości współczynnika tarcia μ_{sr} i zużycia płytki Z_p , odnoszące się do tych smarów, przedstawiono na rysunku 5.12.

Tabela 5.7. Wyniki badań w ruchu posuwisto-zwrotnym uzyskane w pierwszym wariancie testowym przy obciążeniu 50 N dla smarów wapniowych (W)

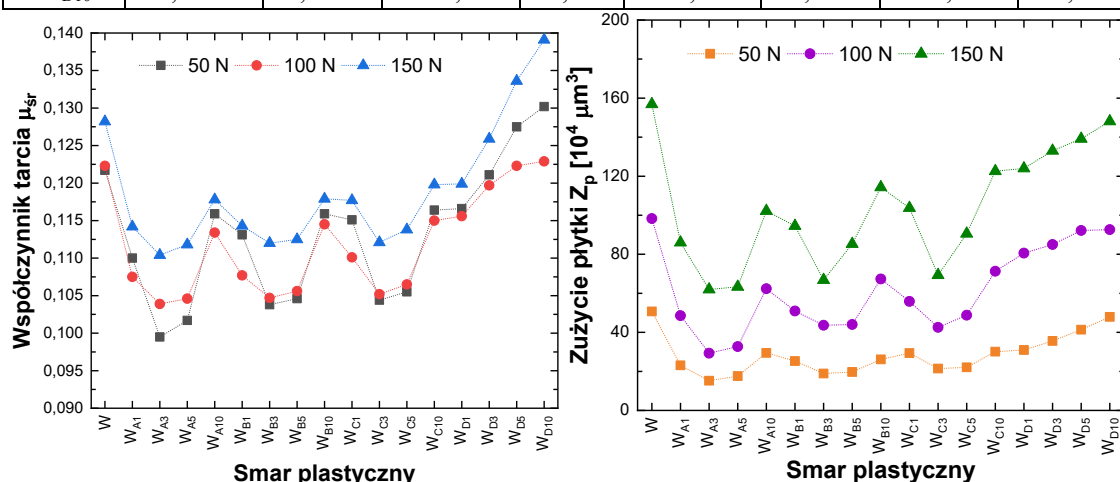
Próbka	μ_{sr}		$d_{\text{k\acute{s}r}} [\mu\text{m}]$		$w_p [\mu\text{m}]$		$Z_p [10^4 \mu\text{m}^3]$	
	Wartość	σ	Wartość	σ	Wartość	σ	Wartość	σ
W	0,1217	0,0079	184,93	5,64	184,364	3,046	50,724	1,666
W _{A1}	0,1100	0,0064	177,97	4,06	175,392	2,540	23,079	4,573
W _{A3}	0,0995	0,0066	174,99	3,58	170,308	3,075	15,212	3,443
W _{A5}	0,1017	0,0050	175,55	4,10	172,592	3,894	17,598	1,100
W _{A10}	0,1159	0,0037	171,01	3,04	169,339	3,832	29,469	3,156
W _{B1}	0,1131	0,0036	178,09	2,40	176,839	2,295	25,308	0,569
W _{B3}	0,1038	0,0074	175,97	2,50	172,788	0,373	18,884	0,495
W _{B5}	0,1046	0,0042	178,63	3,95	172,779	3,668	19,722	0,841
W _{B10}	0,1159	0,0020	172,70	2,53	170,643	2,044	26,150	2,515
W _{C1}	0,1151	0,0022	172,59	8,39	170,158	7,316	29,355	6,198
W _{C3}	0,1044	0,0057	176,74	3,75	171,660	3,134	21,468	5,580
W _{C5}	0,1055	0,0062	175,33	2,87	171,313	3,366	22,068	1,279
W _{C10}	0,1164	0,0049	176,00	2,45	174,470	1,733	30,091	4,489
W _{D1}	0,1166	0,0049	180,23	1,78	175,705	1,134	30,972	4,666
W _{D3}	0,1211	0,0068	179,49	0,76	174,176	4,260	35,578	3,609
W _{D5}	0,1275	0,0031	179,30	6,69	176,055	7,839	41,368	5,078
W _{D10}	0,1302	0,0077	174,62	1,14	173,594	3,511	47,933	6,104

Tabela 5.8. Wyniki badań w ruchu posuwisto-zwrotnym uzyskane w pierwszym wariancie testowym przy obciążeniu 100 N dla smarów wapniowych (W)

Próbka	μ_{sr}		$d_{\text{k\acute{s}r}} [\mu\text{m}]$		$w_p [\mu\text{m}]$		$Z_p [10^4 \mu\text{m}^3]$	
	Wartość	σ	Wartość	σ	Wartość	σ	Wartość	σ
W	0,1223	0,0047	264,80	6,97	256,638	6,357	98,291	12,375
W _{A1}	0,1075	0,0053	241,71	7,93	239,704	9,675	48,555	5,991
W _{A3}	0,1039	0,0057	235,42	3,09	231,298	5,473	29,292	3,574
W _{A5}	0,1046	0,0064	257,97	10,74	251,872	8,971	32,715	3,347
W _{A10}	0,1134	0,0057	246,87	4,70	244,297	4,984	62,392	5,494
W _{B1}	0,1077	0,0066	252,72	3,94	253,202	4,852	50,941	6,119
W _{B3}	0,1047	0,0058	237,24	13,89	232,937	15,363	43,623	0,445
W _{B5}	0,1056	0,0046	250,19	7,95	245,014	5,699	44,016	2,405
W _{B10}	0,1145	0,0035	243,36	5,52	242,854	7,711	67,337	5,192
W _{C1}	0,1101	0,0099	249,30	2,44	245,154	3,751	55,836	8,253
W _{C3}	0,1052	0,0081	250,68	1,75	250,805	2,688	42,576	1,600
W _{C5}	0,1065	0,0023	252,45	3,80	247,922	3,152	48,787	5,382
W _{C10}	0,1150	0,0063	251,31	2,37	249,818	2,965	71,326	4,676
W _{D1}	0,1156	0,0032	249,21	2,91	246,610	5,498	80,613	3,284
W _{D3}	0,1197	0,0069	257,59	6,55	254,056	3,558	84,977	4,913
W _{D5}	0,1223	0,0056	258,71	9,07	254,005	11,009	92,198	9,696
W _{D10}	0,1229	0,0033	260,51	8,69	257,230	6,983	92,631	9,250

Tabela 5.9. Wyniki badań w ruchu posuwisto-zwrotnym uzyskane w pierwszym wariancie testowym przy obciążeniu 150 N dla smarów wapniowych (W)

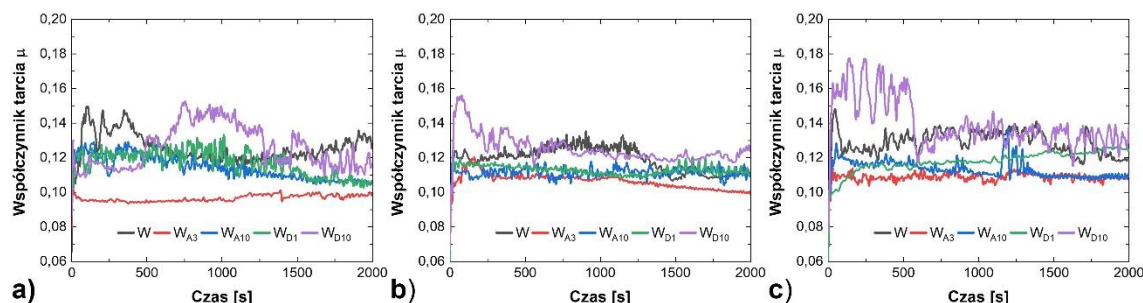
Próbka	μ_{sr}		$d_{ksr} [\mu m]$		$w_p [\mu m]$		$Z_p [10^4 \mu m^3]$	
	Wartość	σ	Wartość	σ	Wartość	σ	Wartość	σ
W	0,1282	0,0027	402,53	3,83	400,244	1,377	156,860	19,391
W _{A1}	0,1142	0,0023	389,72	18,89	384,788	17,795	85,999	7,779
W _{A3}	0,1104	0,0073	334,71	6,92	332,853	8,600	61,970	6,252
W _{A5}	0,1118	0,0024	351,69	11,06	341,881	13,957	63,336	5,089
W _{A10}	0,1178	0,0077	388,59	5,86	381,159	5,772	102,197	4,979
W _{B1}	0,1143	0,0014	385,21	2,87	380,197	0,912	94,511	8,361
W _{B3}	0,1120	0,0028	380,80	6,81	360,362	6,676	66,820	2,223
W _{B5}	0,1125	0,0012	348,67	17,17	347,017	13,291	85,286	0,942
W _{B10}	0,1179	0,0023	399,06	3,87	393,914	2,421	114,339	9,769
W _{C1}	0,1177	0,0093	397,76	8,37	391,058	1,193	103,723	7,968
W _{C3}	0,1121	0,0023	359,80	3,93	356,039	3,939	69,338	5,874
W _{C5}	0,1138	0,0049	367,86	5,33	366,240	5,655	90,523	7,259
W _{C10}	0,1198	0,0060	393,27	4,35	391,291	5,196	122,582	0,559
W _{D1}	0,1199	0,0041	396,07	3,24	392,064	2,580	124,007	6,302
W _{D3}	0,1259	0,0078	404,03	22,40	399,291	24,502	133,078	7,819
W _{D5}	0,1336	0,0052	395,92	9,08	390,747	11,180	139,154	12,366
W _{D10}	0,1391	0,0016	405,39	9,70	403,681	9,697	148,108	14,671



Rys. 5.12. Wartości współczynnika tarcia i zużycia płytki uzyskane dla smarów wapniowych (W) w pierwszym wariancie testowym

W przypadku bazowego smaru wapniowego wartości współczynnika tarcia przy kolejnych obciążeniach wynosiły 0,1217, 0,1223 oraz 0,1282, a objętość zużycia płytki $50,724 \cdot 10^4 \mu m^3$, $98,291 \cdot 10^4 \mu m^3$ oraz $156,860 \cdot 10^4 \mu m^3$. Podobnie jak w przypadku smaru litowego, wzrost siły nacisku w węzle tarcia prowadził do stopniowego zwiększenia wartości współczynnika tarcia oraz zużycia. Jednak w przeciwieństwie do niego, niestabilność warstwy smarnej wystąpiła już przy niższych obciążeniach (50 N i 100 N). Wskazywało to na mniejszą zdolność wapniowego środka smarnego do utrzymania stabilnej warstwy w takich warunkach w porównaniu do smaru litowego (rys. 5.13).

Zwiększenie nacisku skutkowało także poszerzeniem śladu zużycia na płycie i kuli, co bezpośrednio przełożyło się na większą objętość usuniętego materiału. Lepsze rezultaty uzyskano po wprowadzeniu do smaru wapniowego nanocząstek i mikrocząstek heksagonalnego azotku boru.



Rys. 5.13. Wpływ obciążenia węzła tarcia UNMT na zmiany wartości współczynnika tarcia w czasie testów wykonanych dla wybranych smarów wapniowych (W) w pierwszym wariancie testowym: a) obciążenie 50 N, b) obciążenie 100 N, c) obciążenie 150 N

Najlepsze właściwości tribologiczne odnotowano dla smarów wapniowych zawierających dodatek A. Średnie wartości współczynnika tarcia były najmniejsze przy smarowaniu kompozycją W_{A3} . Wynosiły one przy kolejnych obciążeniach: 0,0995, 0,1039 oraz 0,1104, co stanowiło redukcję odpowiednio o 18,2%, 15,0% oraz 13,9% względem smaru bazowego. Jednocześnie zastosowanie tej kompozycji przyczyniło się do stabilizacji oporów tarcia względem smaru bazowego (rys. 5.13). Zużycie płytki dla smaru W_{A3} wynosiło kolejno $15,212 \cdot 10^4 \mu\text{m}^3$, $29,292 \cdot 10^4 \mu\text{m}^3$ oraz $61,970 \cdot 10^4 \mu\text{m}^3$. Oznaczało to zmniejszenie wartości tego parametru odpowiednio o około 70,0%, 70,2% oraz 60,5% względem kompozycji bazowej. Ograniczenie zużycia objętościowego wynikało między innymi ze zmniejszenia szerokości śladu zużycia na płycie i średnicy skazy na kuli stalowej – w zakresie od około 10 do 68 μm , w zależności od obciążenia.

Kolejnym najskuteczniejszym stężeniem dodatku A było 5%, a następnie 1%. Zastosowanie tego rodzaju h-BN w stężeniu 10% prowadziło do zwiększenia oporów tarcia i pojawienia się nieregularności w ich charakterystyce (rys. 5.13). Było to związane z możliwością aglomeracji cząstek h-BN, która utrudniała efektywny przepływ smaru do strefy tarcia. Skuteczność dodatku A wynikała przede wszystkim z jego najmniejszej granulacji spośród wszystkich rodzajów heksagonalnego azotku boru (tabela 5.2).

W grupie kompozycji zawierających dodatek B najniższe opory tarcia oraz najmniejszą objętość zużycia płytki testowej odnotowano dla smaru W_{B3} . Współczynnik tarcia przy kolejnych obciążeniach zawierał się w przedziale od 0,1038 do 0,1120, a zużycie od $18,884$ do $66,820 \cdot 10^4 \mu\text{m}^3$. Zbliżone wartości oporów tarcia (od 0,1044

do 0,1121) oraz zużycia (od $21,468 \cdot 10^4 \mu\text{m}^3$ do $69,338 \cdot 10^4 \mu\text{m}^3$) odnotowano dla smaru LC₃. Porównywalne parametry uzyskano również dla innych stężeń tych dodatków. Wśród nich najgorsze właściwości przeciwtarciowe i przeciwzużyciowe wystąpiły w przypadku smarów z domieszką 10% h-BN. Skuteczność tych dodatków była jednak niższa niż w przypadku dodatku A, co wynikało z większej granulacji i mniejszego udziału frakcji nanocząstek (tabela 5.2).

W grupie smarów wapniowych zawierających heksagonalny azotek boru pochodzący z próbki D, dwie kompozycje – W_{D5} i W_{D10} – wykazały większe (w jednym przypadku równe) wartości współczynnika tarcia niż kompozycja bazowa. Zmiany tego parametru, odnotowane dla smaru W_{D10}, wynosiły około 7,0%, 0,5% oraz 8,5% przy kolejnych obciążeniach. W przypadku mniejszych stężeń tego dodatku zaobserwowano poprawę właściwości przeciwtarciowych smaru wapniowego, co wiązało się z niższymi średnimi wartościami współczynnika tarcia oraz ich większą stabilnością w trakcie badania. Porównanie zmian wartości współczynnika tarcia w czasie dla kompozycji W_{D1} i W_{D10}, ukazywało tę tendencję (rys. 5.13). Niezależnie od stężenia tego rodzaju h-BN, odnotowano mniejsze wartości zużycia płytki stalowej, co świadczyło o skutecznym działaniu przeciwzużyciowym mikrocząstek pochodzących z tej próbki h-BN. Można zatem przypuszczać, że niewielka liczba tych cząstek, szczególnie tych z początku rozkładu granulometrycznego (rys. 5.5) przedostawała się do mikroobszarów tarcia, inicjując ochronę współpracujących powierzchni. Ich wpływ w tym zakresie był jednak mniejszy w porównaniu do innych rodzajów heksagonalnego azotku boru, co wskazywało na istotną rolę granulacji dodatku (tabela 5.2).

Wartości parametrów określających właściwości tribologiczne smarów wapniowych były większe niż dla smarów litowych. Zaobserwowane różnice mogły wynikać z większej lepkości strukturalnej smaru wapniowego, utrzymującej się w szerokim zakresie szybkości ścinania ($1\text{--}100 \text{ s}^{-1}$), co opisano w punkcie 5.1.2. Taka lepkość mogła ograniczać płynność smaru wapniowego, co utrudniało jego efektywne rozprowadzanie na podłożu stalowym w warunkach ruchu posuwisto-zwrotnego. Skutkowało to zwiększonymi oporami tarcia oraz wyższym zużyciem elementów węzła tarcia UNMT. Większa lepkość strukturalna smaru wapniowego przekładała się również na większe wahania współczynnika tarcia w czasie, w porównaniu do smaru litowego. W przypadku smarów litowych wyraźne oznaki niestabilności warstwy smarnej pojawiły się dopiero przy największym obciążeniu (150 N), natomiast w smarach wapniowych były zauważalne już przy najmniejszym (50 N).

Należy ponadto zauważyć, że dla dziesięciu kompozycji wapniowych, w tym wszystkich zawierających dodatek D oraz próbek W_{A1} , W_{A10} , W_{B1} , W_{B10} , W_{C1} , W_{C10} , najmniejsze wartości współczynnika tarcia odnotowano przy obciążeniu 100 N, a nie przy 50 N. Większa lepkość strukturalna mogła ograniczać przepływ smaru wapniowego do strefy tarcia przy niższym obciążeniu (50 N), co w połączeniu z dużymi rozmiarami mikrocząstek dodatku D oraz niekorzystnym stężeniem h-BN prowadziło do nasilenia oporów ruchu. Przy obciążeniu 100 N większe oddziaływanie mechaniczne nie tylko spowodowało obniżenie lepkości strukturalnej smaru wapniowego, ale także zwiększyło powierzchnię styku, co mogło ułatwiać przedostawanie się cząstek smaru stałego do strefy tarcia i ich osadzanie się w mikroobszarach kontaktu. Umożliwiło to redukcję oporów tarcia. Efekt ten mógł być szczególnie istotny właśnie w przypadku mikrocząstek h-BN o większych rozmiarach lub przy zbyt małym (1%) lub zbyt dużym stężeniu (10%) mniejszych cząstek. Zwiększenie siły nacisku ze 100 do 150 N prowadziło do degradacji warstwy smarnej, czego konsekwencją był wzrost wartości współczynnika tarcia (rys. 5.12).

W tabelach 5.10–5.12 zestawiono średnie wartości parametrów charakteryzujących właściwości tribologiczne, które uzyskano dla smarów litowych zawierających dialkiloditiofosforan cynku oraz siarkowany izobutylen. Wartości współczynnika tarcia μ_{sr} oraz zużycia płytki Z_p przedstawiono na rysunku 5.14.

Tabela 5.10. Wyniki badań w ruchu posuwisto-zwrotnym uzyskane w pierwszym wariancie testowym przy obciążeniu 50 N dla smarów litowych (G)

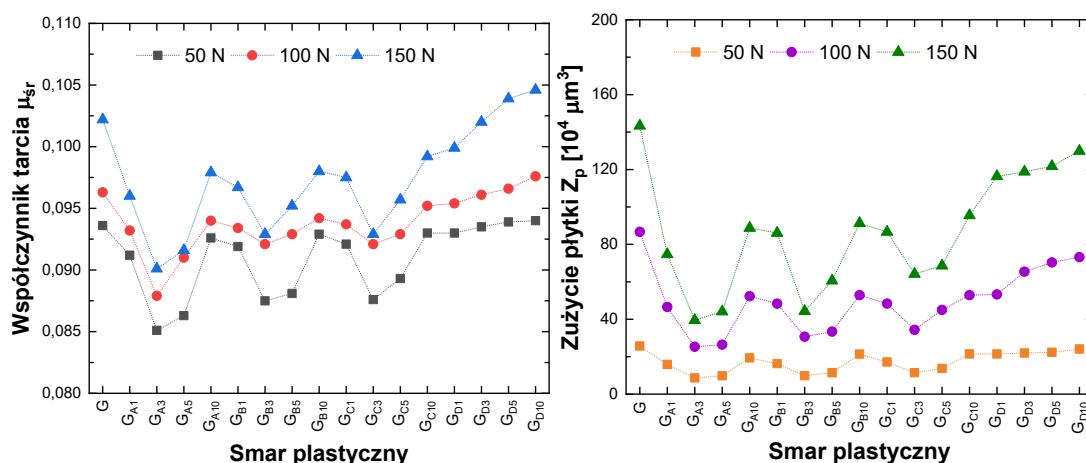
Próbka	μ_{sr}		$d_{k\acute{s}r} [\mu m]$		$w_p [\mu m]$		$Z_p [10^4 \mu m^3]$	
	Wartość	σ	Wartość	σ	Wartość	σ	Wartość	σ
G	0,0936	0,0008	172,31	2,58	168,723	2,919	25,716	2,928
G _{A1}	0,0912	0,0012	165,24	5,56	161,586	3,956	15,820	3,262
G _{A3}	0,0851	0,0005	163,91	3,93	157,961	1,279	8,651	2,804
G _{A5}	0,0863	0,0005	158,32	10,56	153,093	6,403	9,764	1,442
G _{A10}	0,0926	0,0007	168,28	3,61	163,980	2,682	19,359	4,174
G _{B1}	0,0919	0,0008	160,97	10,60	157,610	11,397	16,326	3,639
G _{B3}	0,0875	0,0032	155,91	3,75	153,146	2,278	9,846	1,554
G _{B5}	0,0881	0,0013	156,88	4,00	153,249	3,213	11,423	1,573
G _{B10}	0,0929	0,0032	166,93	7,99	163,653	4,382	21,376	3,156
G _{C1}	0,0921	0,0006	171,07	2,82	167,599	1,940	17,162	0,444
G _{C3}	0,0876	0,0021	160,91	8,18	160,741	11,227	11,459	1,238
G _{C5}	0,0893	0,0031	161,91	2,49	155,284	1,468	13,689	0,834
G _{C10}	0,0930	0,0006	168,30	5,66	162,822	5,730	21,455	2,274
G _{D1}	0,0930	0,0016	164,41	6,17	164,401	4,135	21,464	0,701
G _{D3}	0,0935	0,0010	161,48	2,91	158,753	1,548	21,986	2,810
G _{D5}	0,0939	0,0008	168,40	3,43	165,306	0,767	22,340	4,359
G _{D10}	0,0940	0,0010	170,10	4,10	165,346	1,801	24,111	1,184

Tabela 5.11. Wyniki badań w ruchu posuwisto-zwrotnym uzyskane w pierwszym wariancie testowym przy obciążeniu 100 N dla smarów litowych (G)

Próbka	μ_{sr}		$d_{ksr} [\mu m]$		$w_p [\mu m]$		$Z_p [10^4 \mu m^3]$	
	Wartość	σ	Wartość	σ	Wartość	σ	Wartość	σ
G	0,0963	0,0012	239,50	6,23	235,595	7,736	86,677	7,264
G _{A1}	0,0932	0,0007	230,69	5,09	228,284	4,649	46,571	5,883
G _{A3}	0,0879	0,0022	218,66	4,41	217,517	2,996	25,319	3,727
G _{A5}	0,0910	0,0010	217,99	5,10	215,076	3,044	26,443	3,784
G _{A10}	0,0940	0,0011	229,05	4,59	225,742	2,122	52,269	2,882
G _{B1}	0,0934	0,0005	230,56	3,77	230,415	3,984	48,351	4,136
G _{B3}	0,0921	0,0024	230,64	8,37	228,080	7,032	30,680	3,262
G _{B5}	0,0929	0,0007	226,52	2,10	219,359	2,113	33,418	0,736
G _{B10}	0,0942	0,0022	229,12	2,04	229,771	1,138	52,849	0,602
G _{C1}	0,0937	0,0009	228,14	10,35	226,088	12,342	48,413	3,256
G _{C3}	0,0921	0,0010	221,89	6,98	217,152	4,284	34,372	1,069
G _{C5}	0,0929	0,0010	232,22	26,50	227,057	25,508	44,967	4,031
G _{C10}	0,0952	0,0031	221,51	10,59	216,336	11,034	52,851	5,093
G _{D1}	0,0954	0,0010	250,05	8,58	244,813	5,701	53,269	7,108
G _{D3}	0,0961	0,0022	251,41	9,57	248,981	6,509	65,448	3,086
G _{D5}	0,0966	0,0010	250,26	3,15	247,832	3,628	70,346	1,375
G _{D10}	0,0976	0,0046	256,03	4,74	252,699	7,535	73,176	0,493

Tabela 5.12. Wyniki badań w ruchu posuwisto-zwrotnym uzyskane w pierwszym wariancie testowym przy obciążeniu 150 N dla smarów litowych (G)

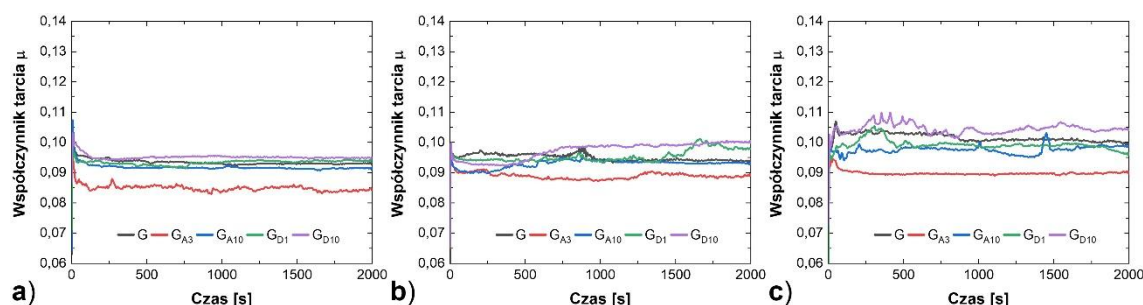
Próbka	μ_{sr}		$d_{ksr} [\mu m]$		$w_p [\mu m]$		$Z_p [10^4 \mu m^3]$	
	Wartość	σ	Wartość	σ	Wartość	σ	Wartość	σ
G	0,1022	0,0019	373,93	9,68	370,818	3,795	143,366	18,202
G _{A1}	0,0960	0,0019	341,28	6,36	337,433	4,643	74,711	2,426
G _{A3}	0,0901	0,0007	326,70	3,67	321,421	3,382	39,481	3,213
G _{A5}	0,0916	0,0018	318,38	3,92	313,021	2,004	44,099	1,727
G _{A10}	0,0979	0,0003	384,74	4,35	376,074	1,509	88,741	0,960
G _{B1}	0,0967	0,0010	346,47	8,67	341,287	8,007	86,072	6,450
G _{B3}	0,0929	0,0022	329,23	6,44	326,164	5,595	44,308	2,121
G _{B5}	0,0952	0,0017	336,08	16,53	334,708	16,356	60,591	3,317
G _{B10}	0,0980	0,0006	374,91	7,06	373,635	6,018	91,278	3,728
G _{C1}	0,0975	0,0019	372,02	2,47	365,190	3,954	86,617	4,085
G _{C3}	0,0929	0,0017	334,28	5,04	330,249	2,033	64,160	6,877
G _{C5}	0,0957	0,0019	351,35	7,04	345,952	5,336	68,605	6,710
G _{C10}	0,0992	0,0034	375,85	6,41	372,350	3,818	95,486	13,149
G _{D1}	0,0999	0,0024	348,03	1,72	341,345	2,558	116,358	11,390
G _{D3}	0,1020	0,0016	372,63	6,00	369,848	0,562	118,804	15,214
G _{D5}	0,1039	0,0030	371,26	12,05	370,565	10,363	121,726	16,398
G _{D10}	0,1046	0,0017	376,09	1,92	369,016	2,762	129,856	12,661



Rys. 5.14. Wartości współczynnika tarcia i zużycia płytki uzyskane dla smarów litowych (G) w pierwszym wariantcie testowym

Dla bazowego smaru litowego G średnie wartości współczynnika tarcia wynosiły kolejno 0,0936, 0,0963 i 0,1022. Ubytek materiału z płytki stalowej był na poziomie $25,716 \cdot 10^4 \mu\text{m}^3$, $86,677 \cdot 10^4 \mu\text{m}^3$ oraz $143,366 \cdot 10^4 \mu\text{m}^3$. W porównaniu do dwóch wcześniej analizowanych smarów bazowych, były to niższe wartości, co dotyczyło także szerokości śladu zużycia na płycie oraz średnicy skazy na kuli. Oznaczało to, że smar G wykazywał korzystniejsze właściwości przeciwtarciowe i przeciwzużyciowe, co można było powiązać z obecnością ZDDP i SIB. Ich skuteczność została dodatkowo wzmocniona przez obecność h-BN.

Podobnie jak w poprzednich grupach smarów, najlepsze właściwości tribologiczne uzyskano dzięki zastosowaniu heksagonalnego azotku boru pochodzącego z próbki A. Najkorzystniejsze parametry tribologiczne odnotowano dla kompozycji G_{A3} , dla której wartości współczynnika tarcia wynosiły kolejno 0,0851, 0,0879 oraz 0,0901. Opory tarcia w przypadku tej kompozycji zmieniały się w czasie w sposób podobny do próbki bazowej, wykazując względną stabilność (rys. 5.15). Średnie wartości współczynnika tarcia z całego testu były jednak mniejsze o około 9,1%, 8,7% oraz 11,8% przy kolejnych obciążeniach względem smaru bazowego. Objętość zużycia na płycie testowej wynosiła odpowiednio $8,651 \cdot 10^4 \mu\text{m}^3$, $25,319 \cdot 10^4 \mu\text{m}^3$ oraz $39,481 \cdot 10^4 \mu\text{m}^3$, co odpowiadało redukcji o 66,3%, 70,8% oraz 72,5% w stosunku do kompozycji bazowej. Ograniczenie zużycia było efektem między innymi zmniejszenia szerokości śladu zużycia na płycie oraz średnicy skazy na kuli. Zmiany tych wymiarów zawierały się w przedziale od około 8 do 50 μm . Ponownie najmniej korzystne okazało się zastosowanie dodatku A w stężeniu 10%. Wynikało to z nadmiaru cząstek w strefie tarcia, które mogły zaburzać stabilność warstwy smarnej (rys. 5.15).



Rys. 5.15. Wpływ obciążenia węzła tarcia UNMT na zmiany wartości współczynnika tarcia w czasie testów wykonanych dla wybranych smarów litowych (G) w pierwszym wariancie testowym: a) obciążenie 50 N, b) obciążenie 100 N, c) obciążenie 150 N

Wśród smarów zawierających heksagonalny azotek boru pochodzący z próbek B i C zaobserwowano podobne zależności dotyczące stężeń jak w przypadku smarów z dodatkiem A. Najlepsze właściwości tribologiczne uzyskano zatem przy stężeniu 3%, natomiast najmniej korzystne efekty występowały przy stężeniu 10%. Wartości współczynnika tarcia i zużycia były porównywalne dla równoznacznych stężeń, jednak nieco mniejsze dla smarów litowych z domieszką dodatku B. Na przykład dla smaru G_{B1} wartość u_{sr} była równa kolejno 0,0919, 0,0934 i 0,0967, a dla smaru G_{C1} 0,0921, 0,0937 i 0,0975. W związku z tym zbliżone były także wartości zużycia płytki – dla kompozycji G_{B1} wynosiło $16,326 \cdot 10^4 \mu m^3$, $48,351 \cdot 10^4 \mu m^3$ oraz $86,072 \cdot 10^4 \mu m^3$, natomiast dla G_{C1} $17,162 \cdot 10^4 \mu m^3$, $48,413 \cdot 10^4 \mu m^3$, $86,617 \cdot 10^4 \mu m^3$. Obserwacja ta była zbieżna z wcześniejszymi spostrzeżeniami dotyczącymi smarów litowych bez dodatków w postaci dialkiloditiofosforanu cynku i siarkowanego izobutyleny.

Zastosowanie kompozycji G_{D1} i G_{D3} pozwoliło jedynie na nieznaczną redukcję oporów tarcia względem próbki bazowej, natomiast dla smarów G_{D5} i G_{D10} współczynnik tarcia był wyższy niż w próbce bazowej. W przypadku kompozycji G_{D10} wartości tego parametru wzrosły przy kolejnych obciążeniach o około 0,4%, 1,4% oraz 2,4%. Nadmierna zawartość dodatku D prowadziła do zwiększonej niestabilności filmu smarnego, co szczególnie ujawniało się przy najwyższych obciążeniach. Zjawisko to było wyraźnie widoczne w porównaniu ze smarem G_{D1} oraz innymi kompozycjami litowymi (rys. 5.15). Mimo że smary z dodatkiem tego rodzaju h-BN wykazywały mniej korzystne właściwości przeciwtarciowe, pozwalały na ograniczenie zużycia materiału względem kompozycji bazowej, niezależnie od użytego stężenia. Niemniej jednak, poprawa ta była niewielka w porównaniu z dodatkami opartymi na nanocząstkach, charakteryzującymi się bardziej rozbudowaną strukturą porowatą (tabela 5.3).

Właściwości tribologiczne smarów litowych zawierających dialkiloditiofosforan cynku i siarkowany izobutylen były lepsze niż kompozycji opracowanych w oparciu o dwa pozostałe smary bazowe. Można zatem założyć, że wymienione związki przyczyniły się do utworzenia stabilnej warstwy ochronnej między powierzchniami stalowych elementów ciernych. Szczególnie korzystne było synergiczne działanie tych substancji z cząstkami heksagonalnego azotku boru. Potwierdziły to najniższe wartości współczynnika tarcia i zużycia, odnotowane w kompozycjach opartych na smarze litowym G. Prawdopodobnie warstwa smarna utworzona przez ZDDP i SIB była stabilizowana przez cząstki h-BN, co zwiększało jej odporność na zużycie oraz wzmacniało działanie przeciwcierne. Mechanizm ten mógł wynikać zarówno z osadzania się cząstek h-BN w mikroobszarach styku, jak i ich zdolności do tworzenia dodatkowego filmu ochronnego. Połączenie mechanizmu tribochemicznego ZDDP i SIB z działaniem nanocząstek oraz mikrocząstek h-BN pozwoliło na osiągnięcie korzystnych parametrów tribologicznych.

Dotychczasowa analiza obejmowała wyniki badań tribologicznych przeprowadzonych w warunkach pierwszego wariantu testowego (tabela 4.2). Kolejną jej część dotyczyła drugiego wariantu, w którym zmniejszono amplitudę ruchu ślizgowego do 1 mm oraz zwiększono częstotliwość oscylacyjną do 25 Hz – maksymalnej wartości możliwej do uzyskania na UNMT. Dodatkowo skrócono czas trwania testu oraz zmniejszono całkowitą drogę tarcia. Wprowadzone zmiany pozwoliły na ocenę właściwości tribologicznych badanych smarów w zmodyfikowanych warunkach testowych.

Wyniki uzyskane w drugim wariantcie dla smarów litowych zostały zamieszczone w tabelach 5.13–5.15. Porównanie wartości współczynnika tarcia μ_{sr} oraz zużycia płytki Z_p uzyskanych dla poszczególnych smarów litowych przedstawiono na rysunku 5.16.

Przy smarowaniu bazowym smarem litowym, wartości średniego współczynnika tarcia wynosiły odpowiednio: 0,0818 przy 50 N, 0,0846 przy 100 N i 0,0851 przy 150 N. Film smarny wykazywał dobrą stabilność, niezależnie od nacisków w strefie styku (rys. 5.17). Zużycie z kolei wzrastało wraz z obciążeniem, osiągając kolejno wartości $18,196 \cdot 10^3 \mu m^3$, $90,679 \cdot 10^3 \mu m^3$ oraz $117,388 \cdot 10^3 \mu m^3$. Było to wynikiem stopniowego powiększania śladów zużycia powstałych na płytce i kuli.

Tabela 5.13. Wyniki badań w ruchu posuwisto-zwrotnym uzyskane w drugim wariancie testowym przy obciążeniu 50 N dla smarów litowych (L)

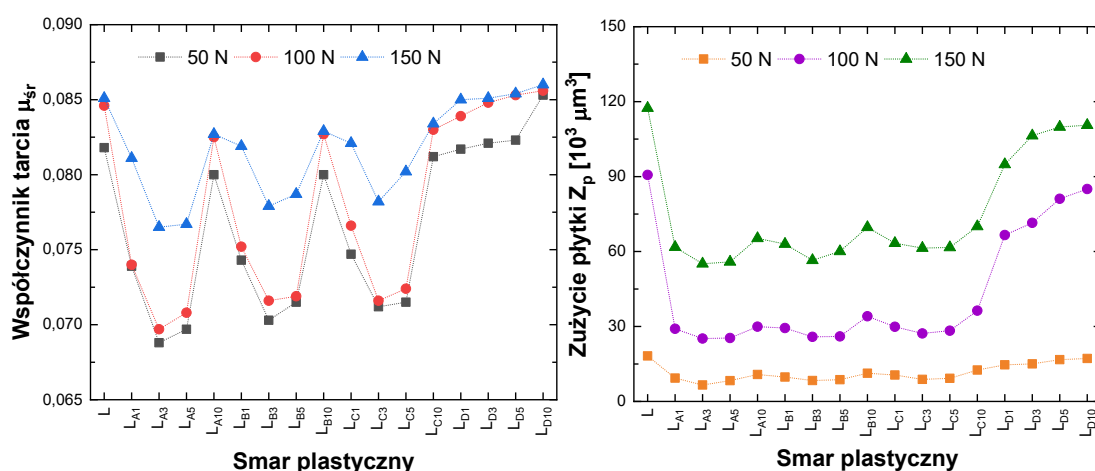
Próbka	μ_{sr}		$d_{k\bar{s}r} [\mu m]$		$w_p [\mu m]$		$Z_p [10^3 \mu m^3]$	
	Wartość	σ	Wartość	σ	Wartość	σ	Wartość	σ
L	0,0818	0,0012	179,33	4,68	174,319	6,576	18,196	1,831
L _{A1}	0,0739	0,0033	167,97	1,28	164,209	1,261	9,352	2,765
L _{A3}	0,0688	0,0026	167,29	2,10	160,343	1,206	6,599	2,074
L _{A5}	0,0697	0,0037	168,96	3,98	164,713	4,592	8,316	1,082
L _{A10}	0,0800	0,0011	171,28	6,48	170,208	4,897	10,786	1,437
L _{B1}	0,0743	0,0016	168,64	6,05	165,644	3,315	9,775	0,158
L _{B3}	0,0703	0,0047	170,21	1,59	164,549	1,408	8,368	2,130
L _{B5}	0,0715	0,0014	170,61	1,79	166,412	1,070	8,710	3,050
L _{B10}	0,0800	0,0017	175,42	10,79	171,663	9,440	11,285	3,246
L _{C1}	0,0747	0,0014	174,61	3,90	168,561	1,072	10,568	2,453
L _{C3}	0,0712	0,0035	171,94	3,15	167,412	2,999	8,845	2,889
L _{C5}	0,0715	0,0021	170,01	10,93	167,247	9,143	9,260	1,393
L _{C10}	0,0812	0,0019	176,54	2,56	172,524	2,987	12,551	0,772
L _{D1}	0,0817	0,0025	170,66	11,08	165,361	9,686	14,637	2,087
L _{D3}	0,0821	0,0011	169,72	3,52	168,012	2,029	15,029	2,722
L _{D5}	0,0823	0,0031	173,10	3,12	169,143	4,936	16,743	1,986
L _{D10}	0,0853	0,0005	177,38	3,92	173,870	5,235	17,170	3,567

Tabela 5.14. Wyniki badań w ruchu posuwisto-zwrotnym uzyskane w drugim wariancie testowym przy obciążeniu 100 N dla smarów litowych (L)

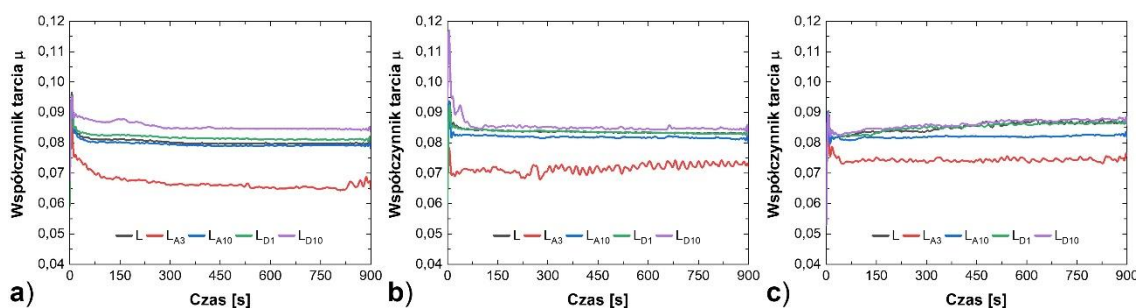
Próbka	μ_{sr}		$d_{k\bar{s}r} [\mu m]$		$w_p [\mu m]$		$Z_p [10^3 \mu m^3]$	
	Wartość	σ	Wartość	σ	Wartość	σ	Wartość	σ
L	0,0846	0,0017	233,54	5,80	229,425	5,224	90,679	11,617
L _{A1}	0,0740	0,0025	215,14	8,01	211,220	10,266	29,080	1,267
L _{A3}	0,0697	0,0040	207,90	1,56	204,762	0,465	25,176	3,877
L _{A5}	0,0708	0,0012	211,15	2,69	207,241	2,766	25,369	4,964
L _{A10}	0,0825	0,0005	218,85	2,74	214,066	1,176	29,931	4,726
L _{B1}	0,0752	0,0041	215,97	11,52	212,593	11,243	29,358	1,694
L _{B3}	0,0716	0,0011	210,94	3,87	209,120	3,694	25,845	1,801
L _{B5}	0,0719	0,0012	213,09	4,24	210,575	5,747	26,037	5,939
L _{B10}	0,0827	0,0006	220,19	5,98	217,311	3,707	34,100	1,929
L _{C1}	0,0766	0,0006	221,13	9,02	218,882	7,038	29,868	1,414
L _{C3}	0,0716	0,0013	223,20	7,99	216,593	3,869	27,199	5,219
L _{C5}	0,0724	0,0034	223,41	5,37	218,218	5,486	28,328	3,568
L _{C10}	0,0830	0,0009	222,62	3,22	219,733	3,201	36,332	5,451
L _{D1}	0,0839	0,0015	229,46	2,35	226,492	3,165	66,585	11,060
L _{D3}	0,0848	0,0013	231,97	9,66	228,115	11,242	71,494	3,391
L _{D5}	0,0853	0,0002	232,10	8,64	229,413	7,878	81,114	6,694
L _{D10}	0,0856	0,0006	233,08	2,87	231,045	3,998	85,007	5,294

Tabela 5.15. Wyniki badań w ruchu posuwisto-zwrotnym uzyskane w drugim wariancie testowym przy obciążeniu 150 N dla smarów litowych (L)

Próbka	μ_{sr}		$d_{ksr} [\mu m]$		$w_p [\mu m]$		$Z_p [10^3 \mu m^3]$	
	Wartość	σ	Wartość	σ	Wartość	σ	Wartość	σ
L	0,0851	0,0005	260,36	6,90	258,971	6,583	117,388	3,755
L _{A1}	0,0811	0,0005	245,72	6,17	241,970	7,202	61,737	4,760
L _{A3}	0,0765	0,0047	239,33	3,55	236,818	1,854	55,100	1,399
L _{A5}	0,0767	0,0038	242,73	4,22	239,643	2,473	55,844	3,463
L _{A10}	0,0827	0,0009	247,62	6,26	241,171	2,067	65,285	6,908
L _{B1}	0,0819	0,0003	243,50	4,20	241,167	2,970	63,005	8,893
L _{B3}	0,0779	0,0047	245,19	6,56	241,740	8,066	56,510	8,524
L _{B5}	0,0787	0,0031	248,82	5,51	245,958	5,995	60,042	6,487
L _{B10}	0,0829	0,0022	248,85	1,80	246,492	0,244	69,696	7,033
L _{C1}	0,0821	0,0028	245,66	3,67	243,836	1,372	63,322	5,087
L _{C3}	0,0782	0,0043	243,67	10,04	240,009	7,150	61,359	6,156
L _{C5}	0,0802	0,0009	252,56	2,72	246,438	0,714	61,615	0,848
L _{C10}	0,0834	0,0023	255,13	12,13	248,702	11,419	70,039	9,270
L _{D1}	0,0850	0,0005	255,14	3,70	251,947	3,249	94,868	11,209
L _{D3}	0,0851	0,0013	255,27	8,11	251,486	10,092	106,357	12,837
L _{D5}	0,0854	0,0026	257,62	4,50	255,662	4,495	109,840	8,947
L _{D10}	0,0860	0,0005	257,61	3,59	255,799	1,523	110,556	0,813



Rys. 5.16. Wartości współczynnika tarcia i zużycia płytki uzyskane dla smarów litowych (L) w drugim wariancie testowym



Rys. 5.17. Wpływ obciążenia węzła tarcia UNMT na zmiany wartości współczynnika tarcia w czasie testów wykonanych dla wybranych smarów litowych (L) w drugim wariancie testowym: a) obciążenie 50 N, b) obciążenie 100 N, c) obciążenie 150 N

Podobnie jak w pierwszym wariancie testowym, w grupie smarów litowych bez dodatków wprowadzonych przez producenta, najmniejsze wartości współczynnika tarcia i zużycia odnotowano dla smaru L_{A3} . Wartości μ_{sr} wynosiły kolejno 0,0688, 0,0697 i 0,0765, co oznaczało redukcję o około 15,9%, 17,6% i 10,1% w porównaniu do smaru bazowego. Ubytek materiału płytki wynosił $6,599 \cdot 10^3 \mu m^3$ przy 50 N, $25,176 \cdot 10^3 \mu m^3$ przy 100 N i $55,100 \cdot 10^3 \mu m^3$ przy 150 N, co przekładało się na jego ograniczenie o około 63,8%, 72,3% i 53,0% w stosunku do smaru bazowego. Mniejsze zużycie wynikało między innymi z szerokości ścieżki na płycie i średnicy skazy na kuli, które zostały zmniejszone w zakresie od około 12 do 26 μm . Nieco większe wartości ocenianych parametrów odnotowano dla smaru L_{A5} , natomiast zastosowanie dodatku A w ilości 1% i 10% było mniej korzystne. W przypadku najwyższego stężenia (10%) mogło dochodzić do nadmiernej aglomeracji cząstek, co ograniczało skuteczność ochronną warstwy smarnej. Mimo to, w odróżnieniu od pierwszego wariantu testowego, krótsza droga tarcia oraz wyższa częstotliwość oscylacji ograniczały negatywny wpływ aglomeratów na stabilność filmu smarnego (rys. 5.17). Możliwe, że wynikało to z trudności w dotarciu zgrupowanych cząstek do mniejszego obszaru tarcia.

Wyniki uzyskane dla smarów z dodatkami B i C wskazywały na podobne zależności dotyczące stężeń jak w przypadku heksagonalnego azotku boru pochodzącego z próbki A. Podobnie jak w pierwszym wariancie testowym, najlepsze właściwości tribologiczne uzyskano przy stężeniu 3%. Średni współczynnik tarcia przy smarowaniu kompozycją L_{B3} wynosił kolejno 0,0703, 0,0716 oraz 0,0779, natomiast zużycie było równe $8,368 \cdot 10^3 \mu m^3$, $25,845 \cdot 10^3 \mu m^3$ oraz $56,510 \cdot 10^3 \mu m^3$. Zbliżone wartości tych parametrów uzyskano dla smaru L_{C3} – opory tarcia zawierały się w przedziale od 0,0712 do 0,0782, z kolei zużycie w zakresie od $8,845 \cdot 10^3 \mu m^3$ do $61,359 \cdot 10^3 \mu m^3$. Podobieństwo tych wyników wynikało z właściwości fizykochemicznych obu rodzajów h-BN, zwłaszcza zbliżonej morfologii cząstek (tabela 5.2).

Opory tarcia i zużycie wśród smarów litowych zawierających heksagonalny azotek boru pochodzący z próbki D rosły wraz ze stężeniem dodatku. Ta zależność była zgodna z wynikami uzyskanymi w pierwszym wariancie testowym na UNMT. Wartości μ_{sr} odnotowane dla smarów L_{D3} , L_{D5} i L_{D10} były większe niż w przypadku smaru bazowego. Zmiany te nie były jednak znaczące i w skrajnym przypadku (smar L_{D10}) wynosiły 4,3% przy obciążeniu 50 N, 1,2% przy obciążeniu 100 N oraz 1,1% przy obciążeniu 150 N. Mimo to zastosowanie dodatku D w ilości 10% nie powodowało istotnych nieregularności w charakterystyce oporów tarcia podczas testu (rys. 5.17).

Niezależnie od stężenia tego dodatku, parametry zużyciowe były niższe niż w przypadku smaru bazowego, lecz wyższe w porównaniu do pozostałych rodzajów h-BN.

Skrócenie odcinka testowego oraz zwiększenie częstotliwości oscylacyjnej do maksymalnej wartości możliwej do uzyskania na stanowisku UNMT (25 Hz) miało istotny wpływ na wartości współczynnika tarcia osiągane dla smarów litowych. Wyższa częstotliwość ruchu posuwisto-zwrotnego mogła prowadzić do zmniejszenia lepkości strukturalnej smaru. Do takiego wniosku prowadziły wyniki badań reologicznych, wskazujące na istotny spadek lepkości smarów przy wyższych szybkościach ścinania (punkt 5.1.2). Zmniejszona lepkość sprzyjała efektywniejszemu rozprowadzaniu smaru w strefie styku. Wyższa częstotliwość mogła również ograniczać lokalne oddziaływania między nierównościami, co przekładało się na mniejszą zmienność oporów tarcia. Jednocześnie zwiększona dynamika ruchu mogła zapobiegać nadmiernemu skupianiu się cząstek w jednym obszarze styku, co miało istotne znaczenie w przypadku wyższych stężeń h-BN. W efekcie w drugim wariancie testowym odnotowano niższe wartości współczynnika tarcia niż w pierwszym. Skrócenie długości skoku ślizgowego i drogi tarcia uwydatniło również znaczenie odpowiedniego doboru stężenia i rodzaju h-BN.

W tabelach 5.16–5.18 zestawiono wyniki badań przeprowadzonych przy amplitudzie 1 mm dla smarów wapniowych. Na rysunku 5.18 przedstawiono wartości średniego współczynnika tarcia μ_{sr} i zużycia płytki Z_p .

Tabela 5.16. Wyniki badań w ruchu posuwisto-zwrotnym uzyskane w drugim wariancie testowym przy obciążeniu 50 N dla smarów wapniowych (W)

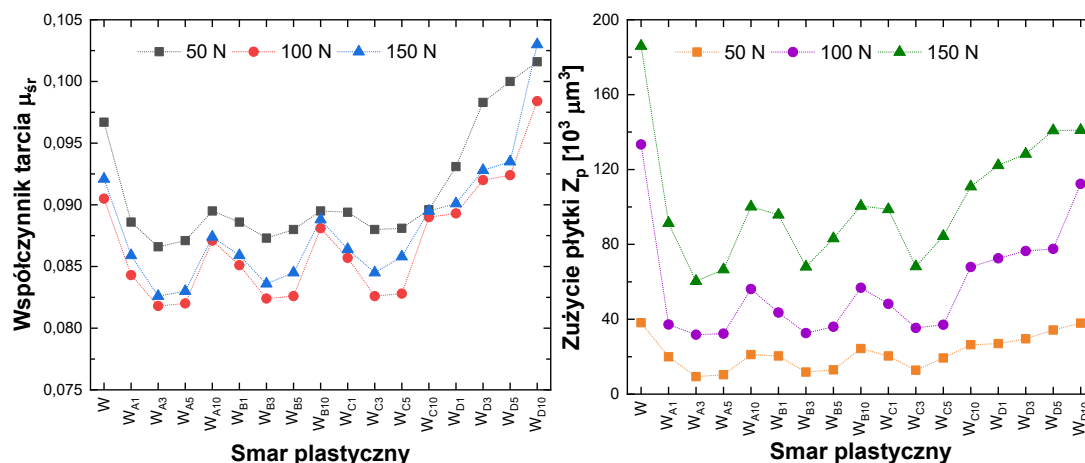
Próbka	μ_{sr}		$d_{k\acute{s}r} [\mu m]$		$w_p [\mu m]$		$Z_p [10^3 \mu m^3]$	
	Wartość	σ	Wartość	σ	Wartość	σ	Wartość	σ
W	0,0967	0,0056	187,74	9,84	185,492	8,186	38,119	5,076
W _{A1}	0,0886	0,0020	172,19	0,41	168,580	3,474	19,930	0,508
W _{A3}	0,0866	0,0017	171,89	6,53	168,973	6,921	9,312	3,803
W _{A5}	0,0871	0,0010	168,81	14,50	168,556	14,971	10,365	1,597
W _{A10}	0,0895	0,0005	172,26	5,95	171,172	5,654	21,137	0,051
W _{B1}	0,0886	0,0019	173,72	1,92	170,723	1,220	20,352	4,635
W _{B3}	0,0873	0,0014	170,70	5,51	168,739	6,387	11,768	2,003
W _{B5}	0,0880	0,0019	169,10	6,20	168,681	5,656	12,987	6,446
W _{B10}	0,0895	0,0009	176,62	4,60	173,486	4,336	24,318	2,479
W _{C1}	0,0894	0,0003	176,46	4,41	171,317	0,284	20,371	5,244
W _{C3}	0,0880	0,0007	170,99	4,21	168,200	1,966	12,768	3,063
W _{C5}	0,0881	0,0001	174,10	6,75	171,681	6,326	19,296	6,682
W _{C10}	0,0896	0,0013	177,18	2,46	174,922	3,507	26,348	5,353
W _{D1}	0,0931	0,0032	175,24	3,60	171,227	5,469	27,022	2,089
W _{D3}	0,0983	0,0041	175,27	4,13	172,469	2,719	29,543	5,099
W _{D5}	0,1000	0,0048	179,99	1,86	173,917	2,109	34,219	1,396
W _{D10}	0,1016	0,0054	183,14	3,89	180,107	5,181	37,905	4,089

Tabela 5.17. Wyniki badań w ruchu posuwisto-zwrotnym uzyskane w drugim wariancie testowym przy obciążeniu 100 N dla smarów wapniowym (W)

Próbka	μ_{sr}		$d_{ksr} [\mu m]$		$w_p [\mu m]$		$Z_p [10^3 \mu m^3]$	
	Wartość	σ	Wartość	σ	Wartość	σ	Wartość	σ
W	0,0905	0,0015	237,76	7,56	234,331	9,335	133,372	15,727
W _{A1}	0,0843	0,0013	214,17	4,47	212,438	2,080	37,193	4,810
W _{A3}	0,0818	0,0010	218,19	8,68	212,991	11,078	31,743	4,259
W _{A5}	0,0820	0,0004	221,48	2,29	214,353	1,189	32,290	4,127
W _{A10}	0,0871	0,0030	223,33	6,11	220,671	7,395	56,139	2,838
W _{B1}	0,0851	0,0048	216,67	1,88	216,498	0,398	43,563	3,007
W _{B3}	0,0824	0,0002	216,04	8,42	210,268	7,308	32,614	5,342
W _{B5}	0,0826	0,0014	216,28	7,28	213,686	7,363	35,965	6,038
W _{B10}	0,0881	0,0044	229,56	4,44	226,014	4,967	56,815	7,471
W _{C1}	0,0857	0,0012	222,09	4,74	221,190	5,278	48,203	5,231
W _{C3}	0,0826	0,0014	219,26	1,15	217,802	1,128	35,370	2,843
W _{C5}	0,0828	0,0022	219,54	3,58	218,297	2,621	37,074	4,735
W _{C10}	0,0890	0,0015	232,87	5,78	228,513	4,898	67,912	3,144
W _{D1}	0,0893	0,0039	231,12	4,90	228,925	3,091	72,576	8,754
W _{D3}	0,0920	0,0048	234,99	9,02	230,527	6,801	76,485	7,512
W _{D5}	0,0924	0,0067	236,01	15,75	232,435	14,804	77,617	10,548
W _{D10}	0,0984	0,0027	243,40	8,69	235,559	5,732	112,362	8,862

Tabela 5.18. Wyniki badań w ruchu posuwisto-zwrotnym uzyskane w drugim wariancie testowym przy obciążeniu 150 N dla smarów wapniowym (W)

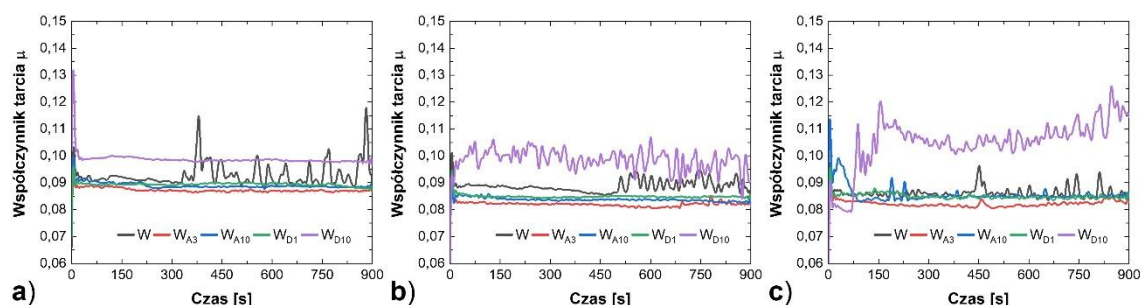
Próbka	μ_{sr}		$d_{ksr} [\mu m]$		$w_p [\mu m]$		$Z_p [10^3 \mu m^3]$	
	Wartość	σ	Wartość	σ	Wartość	σ	Wartość	σ
W	0,0921	0,0051	272,59	5,07	265,501	4,855	185,972	24,822
W _{A1}	0,0859	0,0008	250,03	12,35	246,720	11,266	91,347	8,222
W _{A3}	0,0826	0,0007	247,94	6,26	243,938	3,891	60,317	1,725
W _{A5}	0,0830	0,0002	249,70	3,56	245,311	6,023	66,539	4,916
W _{A10}	0,0874	0,0019	248,00	13,16	247,057	12,665	100,132	10,184
W _{B1}	0,0859	0,0005	249,56	6,15	248,743	6,516	95,795	7,168
W _{B3}	0,0836	0,0011	247,96	7,97	246,195	7,577	68,029	4,887
W _{B5}	0,0845	0,0011	252,39	3,09	248,372	1,883	83,107	1,119
W _{B10}	0,0888	0,0035	255,31	12,22	253,055	12,019	100,507	5,099
W _{C1}	0,0864	0,0013	255,50	1,46	249,375	1,523	98,682	10,298
W _{C3}	0,0845	0,0016	253,96	5,45	248,383	5,769	68,203	6,010
W _{C5}	0,0858	0,0023	256,78	10,76	252,860	12,894	84,354	8,836
W _{C10}	0,0895	0,0027	259,64	7,00	255,157	3,504	110,851	10,353
W _{D1}	0,0901	0,0060	257,11	3,85	254,446	5,358	122,237	2,564
W _{D3}	0,0928	0,0036	257,41	5,83	255,586	5,841	128,296	8,960
W _{D5}	0,0935	0,0021	262,25	5,37	256,296	6,185	140,838	6,615
W _{D10}	0,1030	0,0023	263,09	5,98	258,146	6,171	141,008	13,367



Rys. 5.18. Wartości współczynnika tarcia i zużycia płytki uzyskane dla smarów wapniowych (W) w drugim wariantcie testowym

Przy smarowaniu bazowym smarem wapniowym, przy kolejno zadawanych obciążeniach, uzyskano następujące wartości współczynnika tarcia: 0,0967, 0,0905, 0,0921. Tym samym największą wartość μ_{sr} zarejestrowano przy obciążeniu 50 N. W przeciwieństwie do smarów litowych, w tej grupie kompozycji najmniejsze wartości współczynnika tarcia wystąpiły przy 100 N, podobnie jak w przypadku niektórych kompozycji wapniowych w pierwszym wariantcie testowym. Objętość zużycia na płycie testowej wynosiła odpowiednio: $38,119 \cdot 10^3 \mu m^3$ przy 50 N, $133,372 \cdot 10^3 \mu m^3$ przy 100 N, $185,972 \cdot 10^3 \mu m^3$ przy 150 N. Stopniowe rozszerzanie śladu zużycia zarówno na płycie, jak i na kuli wskazywało na postępujące osłabianie odporności warstwy smarnej w miarę wzrostu nacisków w strefie styku. Korzystniejsze wartości parametrów tribologicznych uzyskano dla smarów wapniowych z domieszką heksagonalnego azotku boru, co korelowało z wynikami z pierwszego wariantu badań.

Najlepsze właściwości przeciwtarciowe i przeciwsuzytyciowe odnotowano dla kompozycji W_{A3} . Wartości współczynnika tarcia przy kolejnych obciążeniach wynosiły 0,0866, 0,0818 i 0,0826, co stanowiło redukcję odpowiednio o 10,5%, 9,6% i 10,3% względem smaru bazowego. Charakterystyki oporów tarcia dla tej kompozycji wskazywały także na większą stabilność warstwy smarnej (rys. 5.19). Zużycie płytki przy smarowaniu kompozycją W_{A3} wynosiło odpowiednio $9,312 \cdot 10^3 \mu m^3$, $31,743 \cdot 10^3 \mu m^3$ oraz $60,317 \cdot 10^3 \mu m^3$. Wartości te były niższe w porównaniu do smaru bazowego o około 75,6%, 76,2% oraz 67,5%. Było to związane z ograniczeniem wymiarów śladów na płycie i kuli od około 16 do 25 μm . Dodatek A w stężeniu 10% okazał się najmniej efektywny – jego użycie prowadziło do wzrostu współczynnika tarcia oraz jego większej niestabilności (rys. 5.19), choć efekt ten był mniej wyraźny niż w pierwszym wariantcie.



Rys. 5.19. Wpływ obciążenia wężła tarcia UNMT na zmiany wartości współczynnika tarcia w czasie testów wykonanych dla wybranych smarów wapniowych (W) w drugim wariancie testowym: a) obciążenie 50 N, b) obciążenie 100 N, c) obciążenie 150 N

Reguły dotyczące skuteczności poszczególnych stężeń h-BN pochodzącego z próbek B i C były zbieżne z obserwacjami dotyczącymi dodatku A. Tym samym najkorzystniejsze okazało się zastosowanie smarów W_{B3} i W_{C3} . Dla pierwszej z wymienionych kompozycji opory tarcia zawierały się w zakresie od 0,0824 do 0,0873, a dla drugiej w przedziale od 0,0826 do 0,0880. W przypadku zużycia wartości dla smaru W_{B3} zawierały się między $11,768 \cdot 10^3 \mu m^3$ a $68,029 \cdot 10^3 \mu m^3$, dla smaru W_{C3} między $12,768 \cdot 10^3 \mu m^3$ a $68,203 \cdot 10^3 \mu m^3$. Właściwości smarów wapniowych zawierających dodatki B i C były zbliżone także dla innych stężeń heksagonalnego azotku boru. Lepsze rezultaty uzyskane dla kompozycji z dodatkiem B wynikały z jego nieznacznie mniejszej granulacji (tabela 5.2) oraz bardziej rozbudowanej struktury porowatej (tabela 5.3).

W przypadku smarów zawierających dodatek D najmniejsze opory tarcia odnotowano dla kompozycji z domieszką 1% h-BN. Wartości współczynnika tarcia były wówczas mniejsze niż w przypadku smaru bazowego, a opory tarcia pozostawały stabilne przez cały czas trwania testu (rys. 5.19). Zwiększenie zawartości dodatku D do 3%, 5% i ostatecznie 10% prowadziło do wzrostu współczynnika tarcia, co było konsekwencją obecności nadmiernej liczby cząstek, utrudniających przepływ smaru do strefy tarcia. Dla kompozycji W_{D3} , W_{D5} i W_{D10} wartości współczynnika tarcia były nawet większe w stosunku do kompozycji bazowej. Najbardziej wyraźne zmiany odnotowano dla smaru W_{D10} , które wynosiły około 5,1%, 8,7% oraz 11,8% przy kolejnych obciążeniach. Przy najwyższym stężeniu dodatku zaobserwowano również znaczną niestabilność filmu smarnego (rys. 5.19). Niemniej jednak, obecność cząstek pochodzących z próbki D w strefie tarcia przyczyniła się do ograniczenia zużycia płytki testowej w porównaniu do smaru bazowego.

W pierwszym wariancie testowym najwyższe wartości współczynnika tarcia dla smarów wapniowych odnotowano przy obciążeniu 150 N, a najmniejsze przy 50 N lub

100 N. W drugim wariancie tendencja ta była inna – współczynnik tarcia dla każdej kompozycji osiągał najniższe wartości przy 100 N, a największe opory ruchu zarejestrowano przy obciążeniu 50 N. Wyjaśnienie wyników pierwszego wariantu testowego oparto na właściwościach reologicznych smarów wapniowych, a dokładnie ich lepkości strukturalnej ocenionej w szerokim zakresie szybkości ścinania ($1-100\text{ s}^{-1}$). Obserwacje te wskazywały jednak, że równie istotnym czynnikiem były warunki pracy układu tribologicznego.

Zwiększenie częstotliwości z 10 Hz do 25 Hz sprzyjało poprawie płynności smaru wapniowego, co było zgodne z wynikami badań (punkt 5.1.2), w których stwierdzono wyraźny spadek lepkości smaru wapniowego przy wyższych szybkościach ścinania. Jednak skrócenie amplitudy ruchu do 1 mm ograniczyło obszar, na którym smar mógł być rozprowadzany, co mogło mieć kluczowe znaczenie dla jego skuteczności.

W warunkach najmniejszego obciążenia (50 N) oddziaływanie mechaniczne było zbyt małe, aby zapewnić równomierny rozkład smaru na tak krótkim odcinku testowym. Ograniczony obszar styku powodował, że smar wapniowy nie docierał w sposób jednolity do całej strefy kontaktu. Zmiany wartości współczynnika tarcia (rys. 5.19) wskazywały, że przy obciążeniu 50 N bazowy smar wapniowy wykazywał niestabilność warstwy smarnej, co sugerowało trudności w jego dystrybucji do mikroobszarów styku.

Dopiero przy wzroście obciążenia do 100 N oddziaływanie wynikające z siły nacisku było na tyle duże, że poprawiło płynność smaru wapniowego, a jednocześnie zwiększona powierzchnia kontaktu ułatwiła jego skuteczniejsze rozprowadzenie. W konsekwencji wartości współczynnika tarcia uległy obniżeniu. Efekt ten nie był tak istotny w pierwszym wariancie, gdzie większa amplituda skoku ślizgowego (10 mm) zapewniała skuteczniejsze rozprowadzanie smaru, nawet przy niższej częstotliwości (10 Hz) i mniejszym obciążeniu (50 N).

Dodatek heksagonalnego azotku boru, szczególnie w odpowiednio dobranych wariantach granulacji i stężeń, ograniczał niestabilność warstwy smarnej (rys. 5.19) i umożliwiał skuteczniejsze działanie smaru nawet na krótkim odcinku skoku ślizgowego. Oznaczało to, że cząstki h-BN mogły częściowo kompensować niekorzystne efekty wynikające z ograniczonego obszaru dystrybucji smaru, mającego szczególne znaczenie w przypadku smarów wapniowych, testowanych przy mniejszych obciążeniach.

W tabelach 5.19–5.21 przedstawiono zestawienie wyników badań tribologicznych odnoszące się do smarów litowych z grupy G. Na rysunku 5.20 przedstawiono wartości współczynnika tarcia μ_{sr} i zużycia płytki Z_p .

Tabela 5.19. Wyniki badań w ruchu posuwisto-zwrotnym uzyskane w drugim wariancie testowym przy obciążeniu 50 N dla smarów litowych (G)

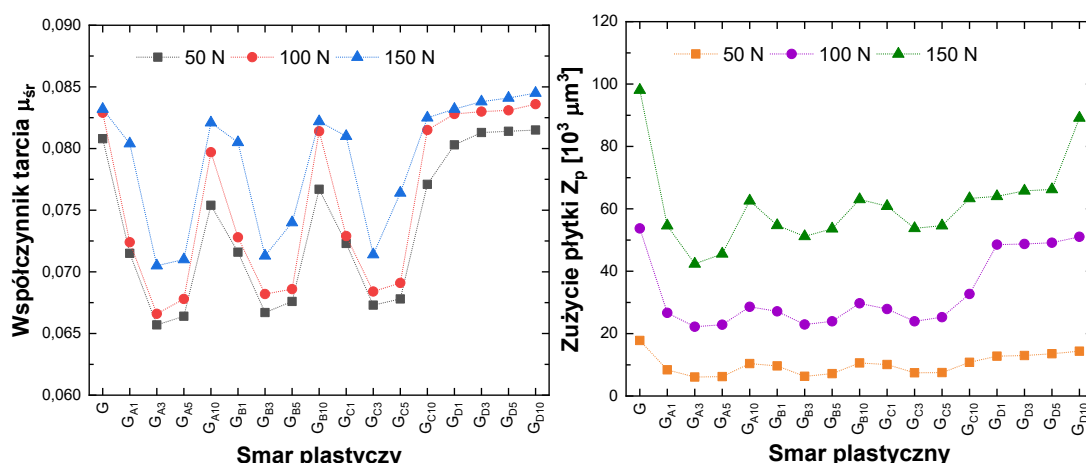
Próbka	μ_{sr}		$d_{k\bar{s}r} [\mu m]$		$w_p [\mu m]$		$Z_p [10^3 \mu m^3]$	
	Wartość	σ	Wartość	σ	Wartość	σ	Wartość	σ
G	0,0808	0,0012	171,39	6,38	168,508	3,574	17,797	0,700
G _{A1}	0,0715	0,0035	166,90	4,46	163,700	2,842	8,402	1,513
G _{A3}	0,0657	0,0024	161,89	3,48	156,149	2,657	6,062	1,784
G _{A5}	0,0664	0,0028	166,85	4,14	162,813	1,075	6,213	2,220
G _{A10}	0,0754	0,0036	166,03	8,69	164,358	7,258	10,397	2,095
G _{B1}	0,0716	0,0055	167,08	5,90	164,604	4,729	9,630	1,878
G _{B3}	0,0667	0,0019	165,94	3,55	163,828	3,180	6,320	0,789
G _{B5}	0,0676	0,0010	170,52	5,53	163,985	5,333	7,153	2,556
G _{B10}	0,0767	0,0008	169,03	5,97	167,899	7,044	10,607	0,657
G _{C1}	0,0723	0,0017	169,99	3,73	166,368	2,237	10,075	0,900
G _{C3}	0,0673	0,0044	164,36	5,59	161,928	1,610	7,428	1,950
G _{C5}	0,0678	0,0010	169,21	5,81	163,880	2,823	7,519	0,615
G _{C10}	0,0771	0,0046	171,65	5,05	168,898	7,670	10,796	1,516
G _{D1}	0,0803	0,0014	166,94	6,80	164,815	4,677	12,784	2,799
G _{D3}	0,0813	0,0041	169,28	7,55	164,865	5,786	12,981	3,856
G _{D5}	0,0814	0,0014	175,42	2,61	169,285	1,690	13,541	3,495
G _{D10}	0,0815	0,0015	173,37	5,32	172,056	7,111	14,357	3,059

Tabela 5.20. Wyniki badań w ruchu posuwisto-zwrotnym uzyskane w drugim wariancie testowym przy obciążeniu 100 N dla smarów litowych (G)

Próbka	μ_{sr}		$d_{k\bar{s}r} [\mu m]$		$w_p [\mu m]$		$Z_p [10^3 \mu m^3]$	
	Wartość	σ	Wartość	σ	Wartość	σ	Wartość	σ
G	0,0829	0,0005	229,77	7,81	226,344	6,534	53,729	3,200
G _{A1}	0,0724	0,0017	208,70	11,95	205,214	14,168	26,662	3,539
G _{A3}	0,0666	0,0016	206,11	2,52	202,819	1,677	22,215	0,601
G _{A5}	0,0678	0,0016	209,28	3,77	206,742	3,348	22,852	4,475
G _{A10}	0,0797	0,0034	211,49	7,55	208,107	7,557	28,579	1,578
G _{B1}	0,0728	0,0008	212,30	2,34	209,895	2,894	27,124	3,730
G _{B3}	0,0682	0,0008	209,02	4,65	206,243	4,653	22,936	2,752
G _{B5}	0,0686	0,0008	213,94	7,66	208,757	7,382	23,950	0,387
G _{B10}	0,0814	0,0009	222,08	3,80	215,710	2,892	29,701	2,403
G _{C1}	0,0729	0,0039	218,98	10,37	214,729	10,799	27,881	2,507
G _{C3}	0,0684	0,0012	216,70	2,86	210,715	0,983	23,953	2,776
G _{C5}	0,0691	0,0011	215,96	4,17	213,268	3,462	25,254	1,560
G _{C10}	0,0815	0,0014	219,05	19,84	215,193	20,278	32,703	2,824
G _{D1}	0,0828	0,0001	216,65	1,31	214,885	2,961	48,530	1,813
G _{D3}	0,0830	0,0003	220,90	7,66	216,218	8,907	48,715	3,640
G _{D5}	0,0831	0,0009	229,24	5,80	223,278	3,673	49,142	5,306
G _{D10}	0,0836	0,0002	226,10	2,46	224,513	1,063	51,043	6,300

Tabela 5.21. Wyniki badań w ruchu posuwisto-zwrotnym uzyskane w drugim wariancie testowym przy obciążeniu 150 N dla smarów litowych (G)

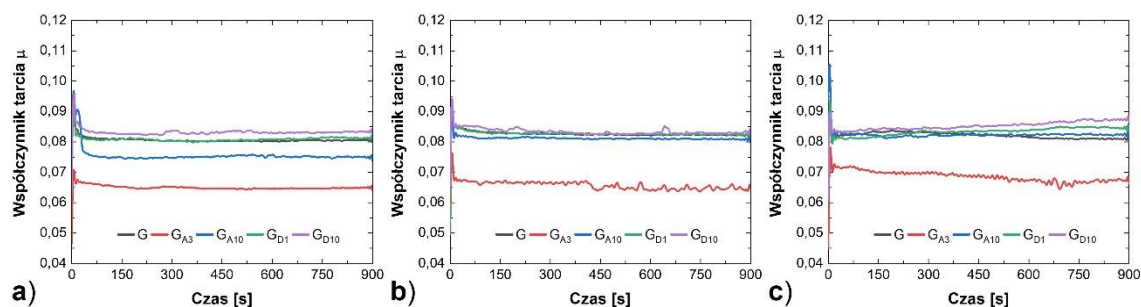
Próbka	μ_{sr}		$d_{k\bar{s}r} [\mu m]$		$w_p [\mu m]$		$Z_p [10^3 \mu m^3]$	
	Wartość	σ	Wartość	σ	Wartość	σ	Wartość	σ
G	0,0832	0,0021	244,68	1,29	240,375	3,531	98,048	2,755
G _{A1}	0,0804	0,0017	238,16	7,31	236,876	7,444	54,595	3,403
G _{A3}	0,0705	0,0016	233,61	14,06	227,215	12,285	42,352	0,974
G _{A5}	0,0710	0,0009	229,68	6,72	228,144	4,922	45,579	5,632
G _{A10}	0,0821	0,0023	239,64	8,39	236,412	5,100	62,586	5,262
G _{B1}	0,0805	0,0034	238,44	5,16	235,261	4,937	54,686	4,112
G _{B3}	0,0713	0,0008	239,77	6,66	234,961	3,093	51,161	1,394
G _{B5}	0,0740	0,0040	242,90	8,49	239,217	5,608	53,633	3,238
G _{B10}	0,0822	0,0002	244,26	2,99	239,684	5,662	63,006	5,405
G _{C1}	0,0810	0,0007	243,95	4,45	240,600	3,142	60,842	3,313
G _{C3}	0,0714	0,0014	240,27	7,52	238,445	6,672	53,759	1,382
G _{C5}	0,0764	0,0042	243,44	2,85	239,729	3,477	54,588	1,662
G _{C10}	0,0825	0,0027	245,30	5,44	241,154	4,115	63,318	2,774
G _{D1}	0,0832	0,0008	235,76	3,00	237,670	6,624	64,002	4,528
G _{D3}	0,0838	0,0013	239,38	10,39	237,921	9,373	65,770	3,275
G _{D5}	0,0841	0,0013	240,76	1,66	239,495	1,873	66,229	3,909
G _{D10}	0,0845	0,0031	245,56	3,49	243,329	4,881	89,130	1,640



Rys. 5.20. Wartości współczynnika tarcia i zużycia płytki uzyskane dla smarów litowych (G) w drugim wariancie testowym

Przy smarowaniu bazowym smarem litowym zawierającym związki wprowadzone przez producenta (ZDDP i SIB) wartości średniego współczynnika tarcia wynosiły kolejno 0,0808, 0,0829 oraz 0,0832. Podobnie jak w przypadku smaru litowego bez tych dodatków, nie zaobserwowano istotnych zmian uśrednionych oporów tarcia w funkcji obciążenia, co świadczyło o stabilności filmu smarnego. Jednak obecność dialkyloditiofosforanu cynku oraz siarkowanego izobutyleny w smarze przyczyniła się do obniżenia współczynnika tarcia względem smaru L oraz poprawy ich stabilności w trakcie testów (rys. 5.21). Ubytek materiału płytki dla smaru litowego z dodatkami

wynosił $17,797 \cdot 10^3 \mu\text{m}^3$ przy obciążeniu 50 N, $53,729 \cdot 10^3 \mu\text{m}^3$ przy 100 N oraz $98,048 \cdot 10^3 \mu\text{m}^3$ przy 150 N. Były to wartości niższe niż w przypadku smaru litowego L, co potwierdzało pozytywny wpływ ZDDP oraz SIB na ochronę powierzchni trących.



Rys. 5.21. Wpływ obciążenia węża tarcia UNMT na zmiany wartości współczynnika tarcia w czasie testów wykonanych dla wybranych smarów litowych (G) w drugim wariancie testowym: a) obciążenie 50 N, b) obciążenie 100 N, c) obciążenie 150 N

Najlepsze właściwości tribologiczne wśród smarów litowych zawierających heksagonalny azotek boru pochodzący z próbek A, B i C osiągnięto przy stężeniu 3%. Spośród nich najbardziej efektywną kompozycją okazał się smar G_{A3} , w przypadku, którego wartości współczynnika tarcia wyniosły kolejno: 0,0657, 0,0666 oraz 0,0705. Oznaczało to redukcję tego parametru odpowiednio o około 18,7%, 19,7% i 15,3% względem smaru bazowego. Zmiany wartości współczynnika tarcia przedstawione na rysunku 5.21, wyraźnie potwierdziły tę zależność. Najmniejszą objętość usuniętego materiału próbki odnotowano również dla kompozycji G_{A3} . Zużycie wynosiło kolejno $6,062 \cdot 10^3 \mu\text{m}^3$, $22,215 \cdot 10^3 \mu\text{m}^3$ oraz $42,352 \cdot 10^3 \mu\text{m}^3$, co oznaczało jego ograniczenie o 65,9%, 58,7% i 56,8% w stosunku do smaru bazowego. Były to najmniejsze wartości zużycia w drugim wariancie testowym spośród wszystkich zbadanych smarów plastycznych. Redukcja zużycia wynikała między innymi ze zmniejszenia wymiarów średnicy skazy na kuli i tym samym szerokości śladu zużycia na płytce płytki – o około 9–24 μm w zależności od obciążenia i w porównaniu do smaru bazowego.

Podobnie jak w przypadku smarów litowych bez związków wprowadzonych przez producenta, zastosowanie 10% dodatków A, B lub C skutkowało wzrostem współczynnika tarcia oraz większym zużyciem. Niemniej jednak, także w tych przypadkach zaobserwowano stabilność warstwy smarnej w trakcie testu (rys. 5.21). Krótsza amplituda skoku ślizgowego oraz wyższa częstotliwość oscylacji mogły ograniczać obecność większych struktur cząstek w warstwie smarnej, co mogło częściowo minimalizować negatywne skutki dużego stężenia dodatków.

Najniższe wartości współczynnika tarcia i zużycia wśród próbek zawierających dodatek D uzyskano dla smarów z domieszką 1% h-BN. Zwiększenie stężenia dodatku prowadziło do pogorszenia właściwości przeciwтарыowych, w wyniku czego najwyższe wartości μ_{sr} (0,0815, 0,0836, 0,0845) uzyskano dla kompozycji G_{D10}. Były one jednak tylko nieznacznie wyższe niż dla smaru bazowego – maksymalnie o 1,6% przy obciążeniu 150 N. Mimo to opory tarcia dla kompozycji G_{D10} pozostawały stabilne w trakcie testu (rys. 5.21). Zastosowanie heksagonalnego azotku boru pochodzącego z próbki D, niezależnie od stężenia, miało natomiast korzystny wpływ na właściwości przeciwzużyciowe smaru.

Smary litowe zawierające dodatki ZDDP i SIB wykazały najlepsze właściwości przeciwтарыowe oraz przeciwzużyciowe spośród wszystkich analizowanych kompozycji, co było zgodne z rezultatami uzyskanymi w pierwszym wariancie testowym. Efekt ten wynikał z typowego działania tych związków, które sprzyjały tworzeniu ochronnych warstw tribochemicznych na powierzchniach trących, ograniczających bezpośredni kontakt nierówności oraz przyczyniających się do redukcji zużycia elementów ciernych. Szczególnie korzystne rezultaty uzyskano dzięki dodaniu do smaru bazowego G odpowiednio dobranych cząstek heksagonalnego azotku boru, które mogły uzupełniać warstwę smarującą, wzmacniając jej odporność ochronną i działanie przeciwcierne.

W ramach tego etapu badań tribologicznych (punkt 5.2.1) oceniono właściwości przeciwтарыowe i przeciwzużyciowe smarów plastycznych. W pierwszym przypadku analizowano wartości współczynnika tarcia, natomiast w drugim – zużycie elementów pary cierniej, stosowanej w UNMT podczas badań realizowanych w warunkach ruchu posuwisto-zwrotnego. Eksperymenty przeprowadzono w dwóch wariantach (tabela 4.2) różniących się długością skoku ślizgowego, częstotliwością oscylacyjną oraz czasem trwania testu. W obu przypadkach zastosowano te same obciążenia, wynoszące 50 N, 100 N i 150 N. Przyjęcie takich założeń umożliwiło ocenę wpływu układu wymuszeń na parametry określające właściwości tribologiczne smarów plastycznych, co było zgodne z celem niniejszej pracy.

Smary bazowe wykazywały istotne różnice w zakresie właściwości przeciwтарыowych i przeciwzużyciowych. Smary wapniowe charakteryzowały się większymi wartościami współczynnika tarcia, co najprawdopodobniej wynikało z ich większej lepkości strukturalnej w szerokim zakresie szybkości ścinania, opisanej w punkcie 5.1.2. Aby uzyskać odpowiednią płynność i poprawić rozprowadzanie smaru

wapniowego w strefie tarcia, konieczne było przede wszystkim zadanie odpowiedniego obciążenia układu ciernego.

Takie trudności nie występowały w przypadku smarów litowych, które miały mniejszą lepkość strukturalną (punkt 5.1.2) i w związku z tym łatwiej adaptowały się do warunków pracy układu ciernego w ruchu posuwisto-zwrotnym, niezależnie od zestawu wymuszeń. Najlepsze wyniki wśród smarów bazowych osiągnięto dla kompozycji zawierającej dialkiloditiofosforan cynku oraz siarkowany izobutylen. Związki te stabilizowały opory tarcia i ograniczały zużycie elementów modelowego wężła tarcia zestawu UNMT w wyniku utworzenia na smarowanych powierzchniach adsorpcyjnych warstw ochronnych.

Wprowadzenie heksagonalnego azotku boru do smarów plastycznych zazwyczaj poprawiało ich właściwości tribologiczne, jednak skuteczność tej poprawy była ściśle uzależniona od granulacji cząstek oraz ich stężenia. Najlepsze rezultaty osiągnięto przy zastosowaniu dodatku A w stężeniu 3%, co wynikało z najmniejszego rozmiaru cząstek tego rodzaju h-BN oraz ich rozwiniętej porowatości. Mniejsze cząstki, zwłaszcza w formie nanocząstek, efektywniej docierały do strefy tarcia, umożliwiając tworzenie stabilnych warstw smarnych i skutecznie redukując opory tarcia oraz zużycie. Dodatki B i C, choć również zawierały nanocząstki, wykazywały niższą efektywność, co wiązało się z mniejszym udziałem drobnych frakcji cząstek stałych. W przypadku dodatku D, cechującego się największą granulacją, najbardziej właściwe okazało się stężenie 1%. We wszystkich przypadkach zastosowanie h-BN w ilości 10% prowadziło do pogorszenia właściwości tribologicznych, co było związane z możliwym tworzeniem się aglomeratów oraz utrudnionym dopływem smaru do strefy kontaktu. Większe korzyści z działania dodatku uzyskano w zakresie ochrony przed zużyciem – względna poprawa parametrów określających zużycie elementów modelowego wężła tarcia UNMT była większa niż w przypadku oporów tarcia.

Spośród wszystkich analizowanych smarów plastycznych najlepsze właściwości przeciwtarciowe i przeciwzużyciowe uzyskano dla kompozycji litowej zawierającej dialkiloditiofosforan cynku i siarkowany izobutylen oraz 3% heksagonalnego azotku boru pochodzącego z próbki A. Świadczyło to o korzystnym i synergicznym działaniu tych związków, polegającym na uzupełnianiu warstwy smarnej utworzonej przez ZDDP i SIB przez cząstki heksagonalnego azotku, o odpowiedniej granulacji i stężeniu.

Uzyskane wyniki wskazywały, że skuteczność działania smaru plastycznego zależała od wielu czynników, takich jak rodzaj smaru bazowego, typ i stężenie dodatku

oraz zestaw wymuszeń. Zaobserwowany istotny wpływ warunków badań na właściwości tribologiczne smarów plastycznych nakazywał sądzić, że zmiany parametrów testu tribologicznego, znacząco wpływają na mechanizmy smarowania oraz efektywność działania nanocząstek i mikrocząstek heksagonalnego azotku boru. Miało to zapewne związek z właściwościami reologicznymi smarów plastycznych, które zmieniły się w zakresie tych parametrów, decydując o skuteczności smarowania cząstkami h-BN.

Dostrzeżona zależność uzasadniła konieczność przeprowadzenia dalszych testów w odmiennych warunkach oraz na innych tribotesterach, których rezultaty opisano w kolejnych punktach dysertacji. Dodatkowo, aby zweryfikować przedstawione dotychczas wnioski oraz lepiej zrozumieć mechanizmy smarowania, przeprowadzono badania przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego wyposażonego w detektor EDS, których wyniki opisano w podrozdziale 5.2.4.

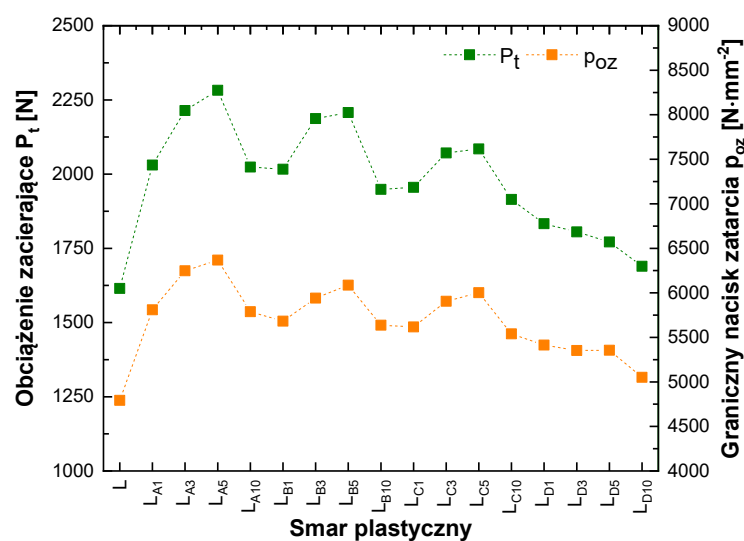
5.2.2. Wyniki badań właściwości smarnościowych na aparacie czterokulowym

Wyniki badań właściwości smarnościowych litowych smarów plastycznych, określających ich zachowanie w warunkach płynnego obciążania modelowego węzła tarcia aparatu czterokulowego z prędkością $408,8 \text{ N}\cdot\text{s}^{-1}$, zestawiono w tabeli 5.22. Przedstawiono je także na rysunku 5.22. Wartości ujęte w tabeli stanowiły średnią arytmetyczną z trzech pomiarów. Wyniki obciążenia zacierającego P_t , średniego czasu do uzyskania P_t oraz granicznego nacisku zatarcia p_{oz} zaokrąglono do części setnych. Średnią średnicę skaz $d_{k\acute{s}r}$, stanowiącą podstawę do wyznaczenia p_{oz} , zaokrąglono do części tysięcznych, zgodnie z dokładnością rejestracji za pomocą mikroskopu. Przykładowe charakterystyki zmiany wartości momentu tarcia w czasie uzyskane dla smarów bazowych przedstawiono na rysunku 5.23.

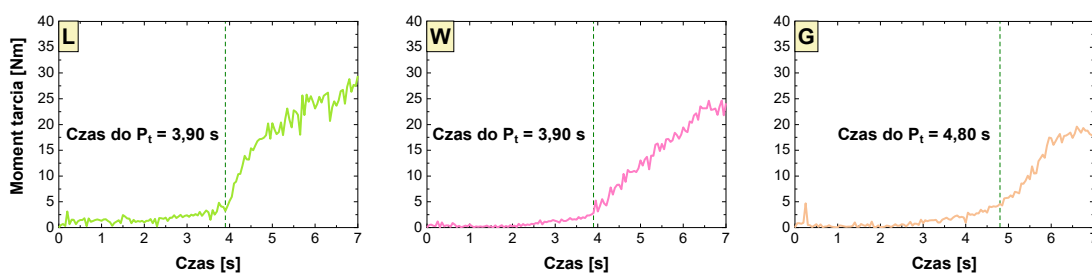
Dla bazowego smaru litowego wartość obciążenia zacierającego wyniosła $1614,76 \text{ N}$, co oznaczało, że zgodnie z zależnością 4.11 przerwanie warstwy smarującej następowało średnio już po $3,95 \text{ s}$. Dodanie heksagonalnego azotku boru do smaru litowego przyczyniło się do zwiększenia odporności warstwy smarującej w warunkach tarcia granicznego, wydłużając średni czas jej przerywania o $0,18\text{--}1,63 \text{ s}$ w porównaniu do smaru bazowego. W konsekwencji wartość P_t wzrosła o około $4,5\text{--}41,4\%$. Przykładowe wykresy momentów tarcia zarejestrowanych dla smarów litowych zawierających heksagonalny azotek boru przedstawiono na rysunku 5.24.

Tabela 5.22. Parametry smarów litowych (L) przy płynnym obciążeniu węzła tarcia aparatu czterokulowego z szybkością $408,8 \text{ N}\cdot\text{s}^{-1}$

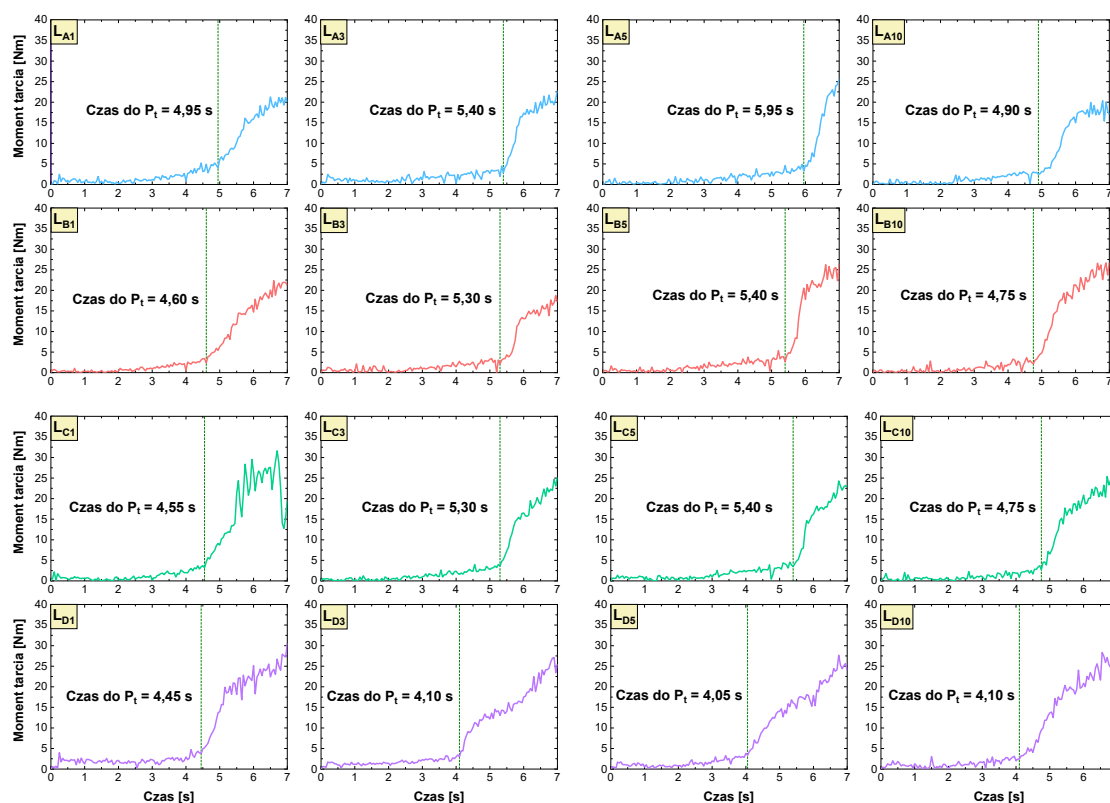
Smar plastyczny	Średni czas do uzyskania P_t [s]	Obciążenie zacierające P_t [N]	σ	Średnia średnica skaz dla p_{oz} [mm]	Graniczny nacisk zatarcia p_{oz} [$\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$]	σ
L	3,95	1614,76	20,44	0,926	4793,19	541,83
L _{A1}	4,97	2030,37	31,22	0,838	5809,12	234,20
L _{A3}	5,42	2214,33	71,78	0,808	6247,23	223,84
L _{A5}	5,58	2282,47	143,57	0,801	6367,14	370,76
L _{A10}	4,95	2023,56	54,08	0,841	5788,54	487,69
L _{B1}	4,93	2016,75	118,01	0,852	5681,70	791,76
L _{B3}	5,35	2187,08	73,70	0,829	5941,10	209,47
L _{B5}	5,40	2207,52	102,2	0,819	6086,27	371,72
L _{B10}	4,77	1948,61	92,17	0,853	5636,30	545,34
L _{C1}	4,78	1955,43	102,88	0,853	5616,97	346,36
L _{C3}	5,07	2071,25	85,10	0,832	5905,21	325,84
L _{C5}	5,10	2084,88	134,03	0,826	6002,35	480,37
L _{C10}	4,68	1914,55	31,22	0,858	5538,81	188,59
L _{D1}	4,48	1832,79	42,55	0,869	5413,45	359,20
L _{D3}	4,42	1805,53	116,23	0,873	5353,48	198,06
L _{D5}	4,33	1771,47	123,21	0,873	5355,83	80,22
L _{D10}	4,13	1689,71	62,45	0,902	5052,22	662,30



Rys. 5.22. Porównanie wartości obciążenia zacierającego P_t i granicznego nacisku zatarcia p_{oz} uzyskanych dla smarów litowych (L)



Rys. 5.23. Przykładowe charakterystyki zmian wartości momentu tarcia w czasie uzyskane podczas oznaczania obciążenia zacierającego P_t dla smarów bazowych



Rys. 5.24. Przykładowe charakterystyki zmian wartości momentu tarcia w czasie uzyskane podczas oznaczania obciążenia zacierającego P_t dla smarów litowych (L)

Dla smarów litowych zawierających heksagonalny azotek boru pochodzący z próbek A, B oraz C, wartości obciążenia zacierającego wzrastały do zawartości dodatku wynoszącej 5%. Zastosowanie stężenia 10% skutkowało natomiast obniżeniem tego parametru, co mogło być związane ze zbyt dużą liczbą cząstek zdyspergowanych w smarze bazowym oraz możliwością ich aglomeracji. Kompozycje zawierające dodatki B i C, które charakteryzowały się zbliżonym rozkładem granulometrycznym (rys. 5.5), wykazały podobne wartości ocenianego parametru smarnościowego przy każdym z czterech stężeń h-BN. Przerwanie warstwy smarującej następowało więc po zbliżonym czasie płynnego obciążania układu ciernego – w przypadku smarów z dodatkiem B po upływie 4,77–5,40 s, natomiast dla smarów z dodatkiem C po 4,68–5,10 s. Większe wartości obciążenia zacierającego uzyskano jednak dla smarów z dodatkiem B. Mogło to wynikać z nieco mniejszej granulacji cząstek tego dodatku (tabela 5.2) oraz ich lepiej rozwiniętej struktury porowatej (tabela 5.3), sprzyjającej skuteczniejszemu tworzeniu ochronnej warstwy smarnej.

W grupie smarów litowych najskuteczniejszy pod względem właściwości przeciwwzartciowych okazał się smar L_{A5} , dla którego obciążenie zacierające P_t wyniosło 2282,47 N. Kompozycja ta zawierała h-BN o najmniejszych cząstkach, z których istotną

część stanowiły nanocząstki (tabela 5.2). Mogły one w znacznej liczbie przedostać się do strefy tarcia, nawet w warunkach tarcia granicznego, tworząc lamelarne warstewki ograniczające zacieranie. Ich skuteczność mogła być dodatkowo wspomagana przez dużą powierzchnię właściwą oraz całkowitą objętość porów (tabela 5.3), które sprzyjały adsorpcji na powierzchni trącej i zwiększały stabilność warstwy smarnej. Następnym w kolejności skuteczności przeciwzatarciowej był smar L_{A3} ($P_t = 2214,33$ N), a kolejne pozycje zajmowały smary L_{B5} ($P_t = 2207,52$ N), L_{B3} ($P_t = 2187,08$ N), L_{C5} ($P_t = 2084,88$ N) i L_{C3} ($P_t = 2071,25$ N).

Najmniej efektywne okazało się zastosowanie dodatku D wykazującego największe cząstki (tabela 5.2). Wraz ze wzrostem stężenia tego rodzaju materiału, wartości obciążenia zacierającego zmniejszały się w zakresie od 1832,79 do 1689,71 N. Oznaczało to, że warstwa smarna szybciej ulegała przerwaniu, co przejawiało się nagłym wzrostem momentu tarcia (rys. 5.24). Zwiększająca się liczba takich mikrocząstek, zdyspergowanych w smarze bazowym, powodowała pogorszenie właściwości przeciwzatarciowych kompozycji w warunkach tarcia granicznego. Można przypuszczać, że w tych warunkach, gdy grubość filmu smarnego była relatywnie mała, duże mikrocząstki nie uczestniczyły w wystarczającym stopniu w wypełnianiu szczeliny smarowniczej. Dodatkowo, ich obecność mogła blokować dopływ smaru plastycznego do mikroobszarów tarcia, co ograniczało skuteczność ochronną warstwy smarnej. Mimo tych niekorzystnych efektów właściwości przeciwzatarciowe smarów z domieszką tego rodzaju h-BN były nadal lepsze niż w przypadku smaru bazowego.

Wartości granicznego nacisku zatarcia p_{oz} zostały określone w warunkach płynnego obciążania modelowego węzła tarcia aparatu czterokulowego. Po przekroczeniu wartości obciążenia zacierającego, gdy warunki zacierania ustawały, obserwowano zwiększone zużycie kul, wynikające ze wzrostu obciążenia. Zużywanie zachodziło w tym przypadku przy smarowaniu podczas tarcia mieszanego i płynnego [61]. W wyniku tego procesu dochodziło do zmniejszenia nacisków kontaktowych w strefie tarcia, co było rezultatem powiększania się powierzchni skaz zużycia. Zachowanie smarów plastycznych w takich warunkach reprezentowane było przez średnią średnicę skaz $d_{kśr}$, stanowiącą podstawę do obliczenia granicznego nacisku zatarcia p_{oz} , zgodnie z zależnością 4.12.

Graniczny nacisk zatarcia w przypadku bazowego smaru litowego wyniósł $4793,19$ N·mm⁻². Po wprowadzeniu heksagonalnego azotku boru do smaru litowego zaobserwowano wzrost wartości tego parametru w zakresie od 5,4% do 32,8% względem

próbki bazowej. Było to związane z redukcją średniej średnicy skaz o 0,024–0,125 mm. Warto podkreślić, że względne różnice pomiędzy smarem bazowym a smarami z dodatkiem heksagonalnego azotku boru były mniejsze w porównaniu do warunków tarcia granicznego. Możliwe, że wynikało to z odbudowy warstwy smarującej w warunkach powrotu tarcia płynnego. Zastosowanie heksagonalnego azotku boru przyczyniło się do stabilizacji nacisków w strefach styku, co sprzyjało powstawaniu mniejszych skaz zużyciowych na kulach stalowych, które stanowiły podstawę do wyznaczenia wartości granicznego nacisku zatarcia p_{0z} .

W przypadku cząstek o mniejszych rozmiarach, obecnych w dodatkach A, B i C, mogło dochodzić do ich efektywnego gromadzenia się pomiędzy elementami trącymi, co przyczyniło się do zmniejszenia skaz zużycia w warunkach smarowania płynnego przy liniowo narastającym obciążeniu. Największą wartość granicznego nacisku zatarcia, wynoszącą 6367,14 N·mm², uzyskano dla smaru litowego L_{A5}. Nieznacznie mniejszą wartość, 6247,23 N·mm², odnotowano dla kompozycji L_{A3}. Takie stężenia okazały się najbardziej właściwe także dla dodatków B i C. Dla smaru L_{B5} wartość tego parametru wyniosła 6086,27 N·mm², a dla smaru L_{C5} 6002,35 N·mm². Najmniej korzystne okazało się zastosowanie tych trzech dodatków w stężeniu 10%, co podkreśliło problem nadmiaru cząstek heksagonalnego azotku boru, w tym nanocząstek zawartych w tych rodzajach heksagonalnego azotku boru.

Podobnie jak w przypadku obciążenia zacierającego, tak i tym razem najmniej efektywne okazało się zastosowanie dodatku D, zawierającego wyłącznie mikrocząstki (tabela 5.2). Najlepsze wyniki uzyskano przy stężeniu tego dodatku na poziomie 1%, a najgorsze przy 10%. Graniczny nacisk zatarcia dla tych smarów zawierał się w zakresie od 5052,22 do 5413,45 N·mm², co oznaczało, że wartości te były wyższe niż w przypadku bazowego smaru litowego. Ze względu na swój rozmiar, takie mikrocząstki w mniejszej liczbie docierały do strefy tarcia, a ich przepływ był utrudniony, szczególnie przy wyższych stężeniach h-BN.

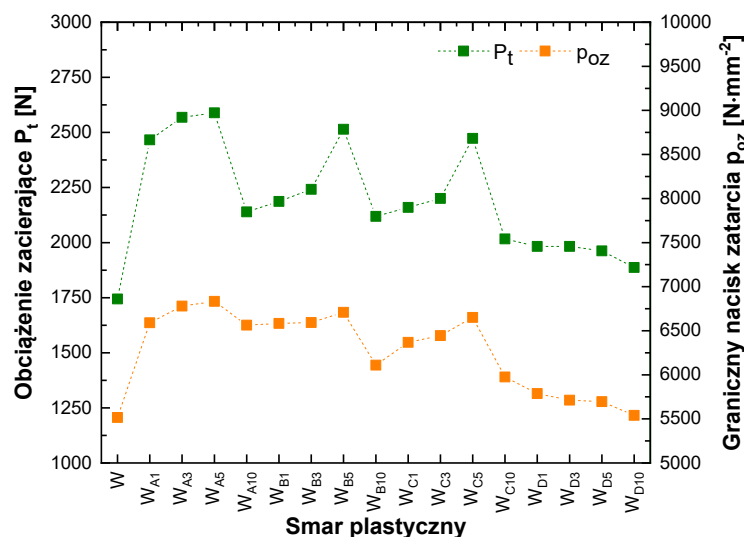
Wyniki badań dotyczących właściwości smarnościowych smarów wapniowych, określonych przy płynnym obciążaniu modelowego węzła tarcia aparatu czterokulowego z prędkością 408,8 N·s⁻¹ zamieszczono w tabeli 5.23 oraz przedstawiono na rysunku 5.25.

Przy smarowaniu bazową kompozycją wapniową odnotowano obciążenie zacierające wynoszące 1703,33 N. Wprowadzenie heksagonalnego azotku boru do smaru wapniowego przyczyniło się do poprawy odporności warstwy smarującej na zacieranie w warunkach tarcia granicznego, o czym świadczyło zwiększenie wartości

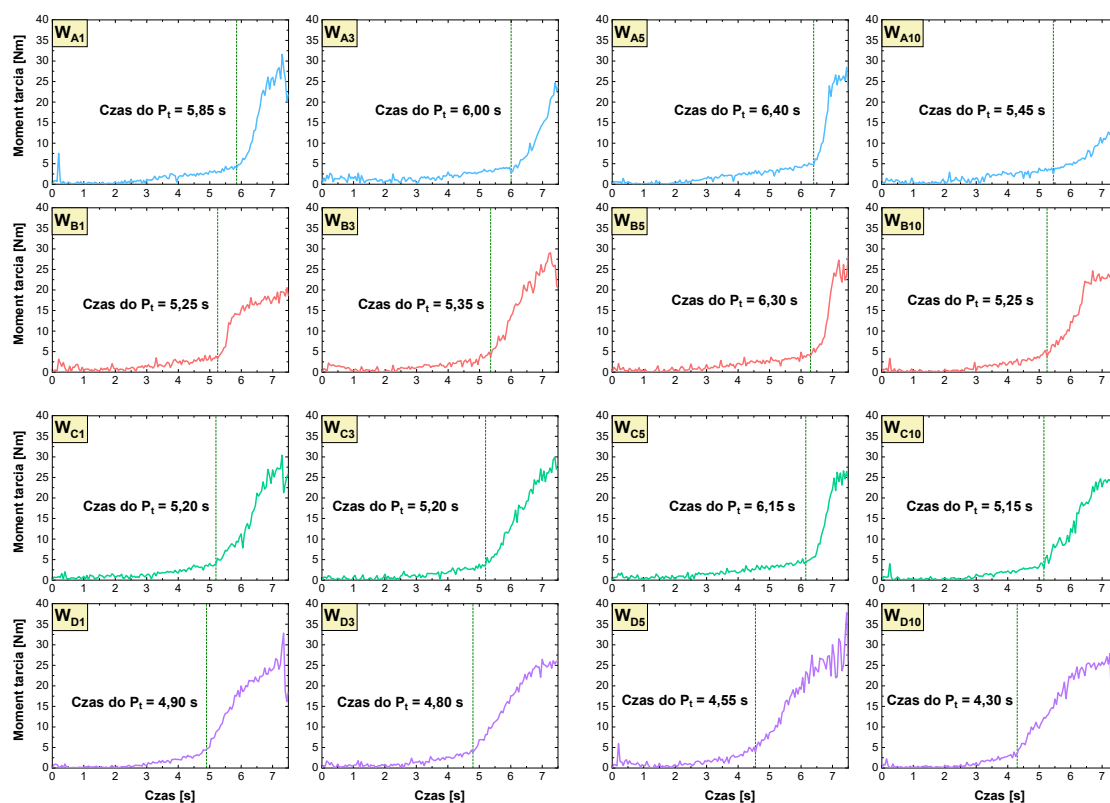
P_t o około 10,8–52,0%. Przykładowe charakterystyki zmiany wartości momentów tarcia w czasie uzyskane podczas wyznaczania tego parametru dla smarów wapniowych z domieszką heksagonalnego azotku boru ukazano na rysunku 5.26.

Tabela 5.23. Parametry smarów wapniowych (W) przy płynnym obciążeniu węzła tarcia aparatu czterokulowego z szybkością $408,8 \text{ N}\cdot\text{s}^{-1}$

Smar plastyczny	Średni czas do uzyskania P_t [s]	Obciążenie zacierające P_t [N]	σ	Średnia średnica skaz dla p_{oz} [mm]	Graniczny nacisk zatarcia p_{oz} [$\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$]	σ
W	4,17	1703,33	96,60	0,860	5515,97	143,89
W _{A1}	6,03	2466,43	82,61	0,787	6590,28	359,96
W _{A3}	6,28	2568,63	112,57	0,777	6780,27	647,60
W _{A5}	6,33	2589,07	104,89	0,773	6833,48	440,89
W _{A10}	5,23	2139,39	92,17	0,789	6562,79	483,58
W _{B1}	5,35	2187,08	35,40	0,788	6583,78	453,79
W _{B3}	5,48	2241,59	150,67	0,787	6592,68	244,26
W _{B5}	6,15	2514,12	89,10	0,780	6708,41	144,64
W _{B10}	5,18	2118,95	85,10	0,819	6110,40	575,42
W _{C1}	5,28	2159,83	156,11	0,801	6367,71	387,73
W _{C3}	5,38	2200,71	112,57	0,797	6444,30	462,78
W _{C5}	6,05	2473,24	89,10	0,784	6650,83	298,93
W _{C10}	4,93	2016,75	119,77	0,827	5975,44	365,35
W _{D1}	4,85	1982,68	73,70	0,841	5787,13	520,15
W _{D3}	4,85	1982,68	20,44	0,845	5712,70	218,60
W _{D5}	4,80	1962,24	89,10	0,847	5694,83	257,06
W _{D10}	4,62	1887,29	123,21	0,858	5540,56	153,51



Rys. 5.25. Porównanie wartości obciążenia zacierającego P_t i granicznego nacisku zatarcia p_{oz} uzyskanych dla smarów wapniowych (W)



Rys. 5.26. Przykładowe charakterystyki zmian wartości momentów tarcia w czasie uzyskane podczas oznaczania obciążenia zacierającego P_t dla smarów wapniowych (W)

W przypadku dodatków A, B oraz C, największe wartości obciążenia zacierającego osiągnięto przy 5% zawartości h-BN. Zbyt duża ilość tych dodatków (10%) prowadziła do pogorszenia właściwości smarnościowych, najprawdopodobniej na skutek aglomeracji cząstek, co w konsekwencji mogło blokować dopływ smaru do strefy tarcia. Największą wartość obciążenia zacierającego uzyskano dla smaru W_{A5} i wyniosła ona 2589,07 N. Następny w kolejności były smar W_{A3} , który również wykazał dobre właściwości, choć jego wartość P_t była nieco niższa i wyniosła 2568,63 N. Korzystne rezultaty odnotowane ponownie dla dodatku A wynikały z jego granulacji (tabela 5.2) oraz rozwiniętej porowatości cząstek (tabela 5.3). Wśród smarów zawierających heksagonalny azotek boru pochodzący z próbki B przerwanie warstwy smarnej następowało po 5,18–6,15 s, natomiast w grupie smarów z dodatkiem C po 4,93–6,05 s. Wartości obciążenia zacierającego uzyskane dla tych smarów były zatem zbliżone, co wynikało ze podobieństwa właściwości fizykochemicznych tych próbek h-BN, zwłaszcza w zakresie morfologii cząstek (tabela 5.2).

Zdyspergowanie dodatku D w smarze wapniowym było tym skuteczniejsze, im mniejsze było jego stężenie (rys. 5.26). Nagły wzrost momentu tarcia w przypadku tych smarów następował po upływie 4,62–4,85 s. Przerwanie warstwy smarnej

następowało zatem później niż w przypadku smaru bazowego, choć efekt ten był mniej wyraźny niż w przypadku pozostałych rodzajów heksagonalnego azotku boru.

Właściwości tribologiczne smarów plastycznych w całym cyklu płynnego obciążania węzła tarcia aparatu czterokulowego, aż do osiągnięcia $P_{\max}$, poprawiły się po wprowadzeniu heksagonalnego azotku boru do bazowego smaru wapniowego. Wartości granicznego nacisku zatarcia wzrosły o 0,5–23,9% w stosunku do kompozycji bazowej, w przypadku której wartość tego parametru wyniosła $5515,97 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$. Ponownie zaobserwowano, że w warunkach tarcia płynnego wpływ heksagonalnego azotku boru był mniejszy niż w przypadku tarcia granicznego. Wartości tego nienormatywnego parametru zależały od rozmiaru cząstek dodatku i wzrastały dla określonych stężeń wraz ze zmniejszaniem ich rozmiaru. Istotną rolę odgrywał również udział frakcji nanocząstek.

Na podstawie rozkładów granulometrycznych przedstawionych na rysunku 5.5, największą liczbę nanocząstek stwierdzono w heksagonalnym azotku boru oznaczonym symbolem A. Największą wartość granicznego nacisku zatarcia osiągnięto dla smaru W_{A5} i wynosiła ona $6833,48 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$. Nieznacznie mniejszy był wynik uzyskany dla smaru W_{A3} ($6780,27 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$).

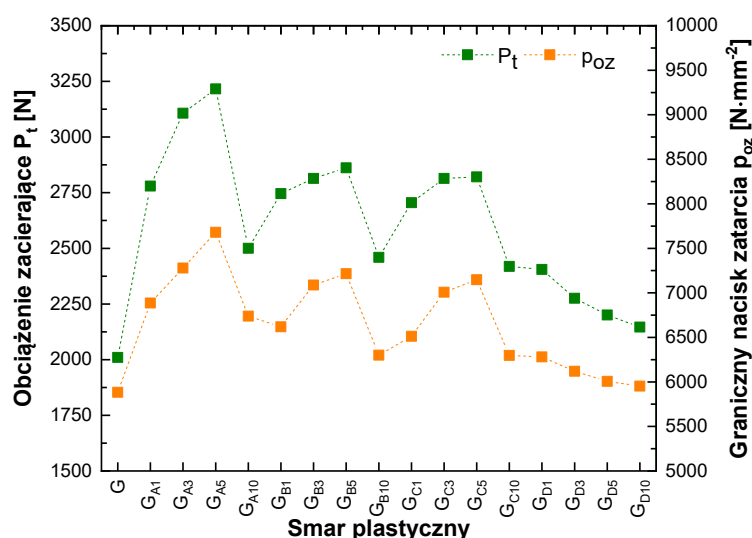
Podobnie jak w przypadku smarów litowych, także wśród smarów wapniowych zarejestrowano zbliżone wartości tego parametru dla kompozycji z zawartością h-BN pochodzącego z próbek B i C. Dla pierwszego z tych dodatków mieściły się one w przedziale od 6110,40 do $6708,41 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$, natomiast dla drugiego od 5975,44 do $6650,83 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$. Podobnie jak w przypadku dodatku A, zastosowanie skrajnych stężeń (1% i 10%) heksagonalnego azotku boru pochodzącego z próbek B i C było mniej korzystne niż użycie stężeń pośrednich (3% i 5%). Niższe stężenie (1%) mogło nie zapewniać wystarczającej liczby cząstek w strefie tarcia, natomiast wyższe (10%) sprzyjało ich aglomeracji, co mogło ograniczać efektywność smarowania.

Najmniej skuteczny okazał się dodatek D, zawierający wyłącznie mikrocząstki. Wartości p_{oz} w tej grupie kompozycji litowych mieściły się w zakresie od 5540,56 do $5787,13 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ i zmniejszały się wraz ze wzrostem zawartości h-BN. Były jednak nadal większe niż graniczny nacisk zatarcia uzyskany dla bazowego smaru wapniowego.

Parametry określające właściwości tribologiczne smarów litowych z dodatkami, wyznaczone przy płynnym obciążaniu modelowego węzła tarcia aparatu czterokulowego z prędkością $408,8 \text{ N}\cdot\text{s}^{-1}$ zamieszczono w tabeli 5.24 oraz przedstawiono na rysunku 5.27.

Tabela 5.24. Parametry smarów litowych (G) przy płynnym obciążeniu węzła tarcia aparatu czterokulowego z szybkością $408,8 \text{ N}\cdot\text{s}^{-1}$

Smar plastyczny	Średni czas do uzyskania P_t [s]	Obciążenie zacierające P_t [N]	σ	Średnia średnica skaz dla p_{oz} [mm]	Graniczny nacisk zatarcia p_{oz} [$\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$]	σ
G	4,92	2009,93	65,71	0,835	5883,16	670,91
G _{A1}	6,80	2779,84	89,10	0,770	6886,46	59,65
G _{A3}	7,60	3106,88	61,32	0,749	7279,36	384,37
G _{A5}	7,87	3215,89	65,71	0,729	7680,21	418,44
G _{A10}	6,12	2500,49	124,89	0,778	6739,06	143,14
G _{B1}	6,72	2745,77	171,42	0,785	6618,15	52,05
G _{B3}	6,88	2813,91	173,84	0,759	7087,89	194,27
G _{B5}	7,00	2861,60	127,65	0,752	7214,60	215,55
G _{B10}	6,02	2459,61	102,88	0,805	6300,52	162,07
G _{C1}	6,62	2704,89	165,21	0,792	6512,55	307,95
G _{C3}	6,88	2813,91	42,55	0,764	7007,17	608,99
G _{C5}	6,90	2820,72	108,16	0,756	7147,05	217,15
G _{C10}	5,92	2418,73	136,10	0,805	6298,24	204,48
G _{D1}	5,88	2405,11	166,47	0,808	6280,26	567,57
G _{D3}	5,57	2275,65	100,83	0,819	6119,85	654,03
G _{D5}	5,38	2200,71	104,89	0,826	6005,99	526,20
G _{D10}	5,25	2146,20	163,52	0,828	5952,29	212,64

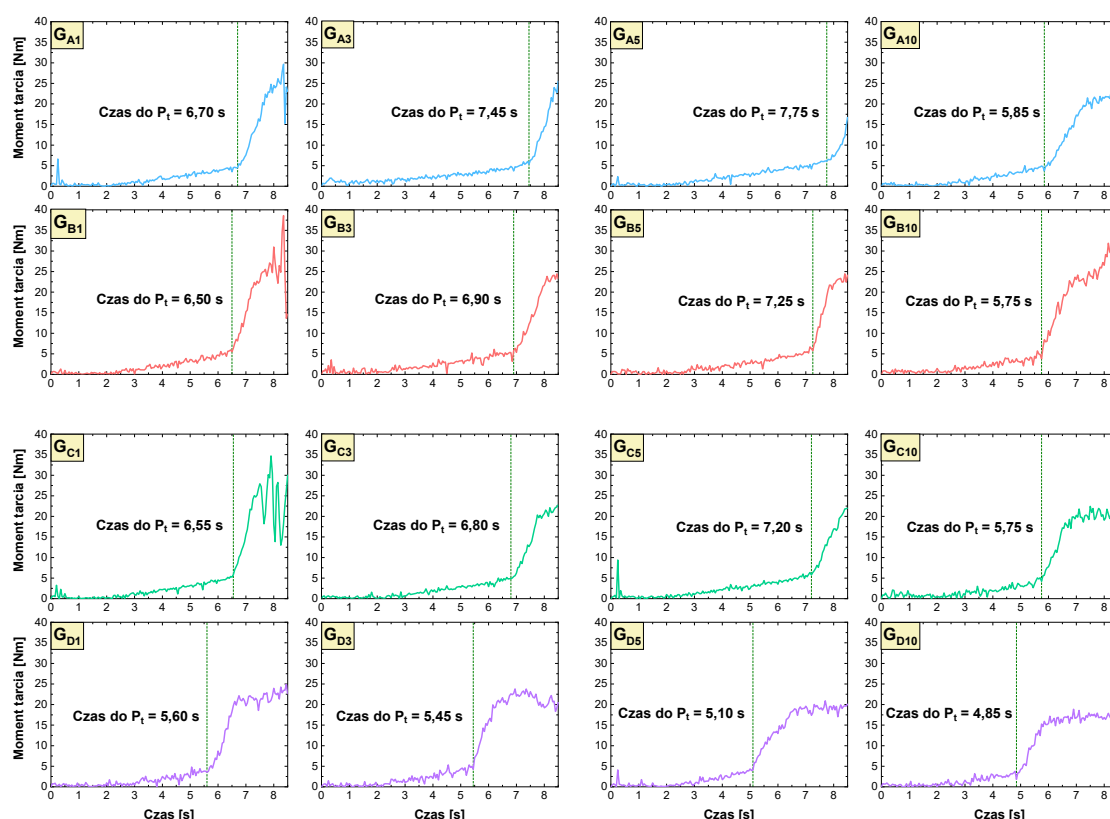


Rys. 5.27. Porównanie wartości obciążenia zacierającego P_t i granicznego nacisku zatarcia p_{oz} uzyskanych dla smarów litowych (G)

Smar litowy G wykazał najlepsze właściwości przeciwwzartarciowe spośród wszystkich smarów bazowych, co było związane z obecnością dialkiloditiofosforanu cynku i siarkowanego izobutyleny. W porównaniu do bazowego smaru litowego bez tych związków, obciążenie zacierające P_t zwiększyło się o 395,17 N, a graniczny nacisk zatarcia p_{oz} o $1089,97 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$. Oznaczało to, że wprowadzenie do smaru ZDDP i SIB

przyczyniło się do wydłużenia trwałości warstwy smarującej zarówno w warunkach tarcia granicznego, jak i tarcia płynnego.

Analogicznie, kompozycje opracowane na bazie smaru G wykazały większe wartości obciążenia zacierającego oraz granicznego nacisku zatarcia w porównaniu do próbek smarów plastycznych z grup L i W, mimo zastosowania tej samej ilości określonego rodzaju heksagonalnego azotku boru. Przykładowe charakterystyki momentów tarcia uzyskane podczas oznaczania obciążenia zacierającego dla smarów litowych z grupy G zawierających h-BN przedstawiono na rysunku 5.28.



Rys. 5.28. Przykładowe charakterystyki zmian wartości momentów tarcia w czasie uzyskane podczas oznaczania obciążenia zacierającego P_t dla smarów litowych (G)

W warunkach smarowania kompozycją bazową G obciążenie zacierające było równe 2009,93 N. Dodanie heksagonalnego azotku boru do tej bazy spowodowało wzrost tego parametru o 6,8–60,0%, co podkreślało rolę cząstek h-BN w strefie tarcia w warunkach smarowania granicznego. Odporność warstwy smarującej na zacieranie była zależna zarówno od stężenia, jak i rozmiaru cząstek heksagonalnego azotku boru.

Największą wartość P_t wynoszącą 3215,89 N, równoznaczną z najlepszymi właściwościami przeciwwzartciowymi, odnotowano dla smaru G_{A5} . Nieco mniejszą wartość (3106,88 N) uzyskano przy smarowaniu kompozycją G_{A3} . Było to związane z największym udziałem frakcji nanocząstek oraz najmniejszą granulacją cząstek tego

rodzaju heksagonalnego azotku boru (tabela 5.2). Takie cząstki, także dzięki rozwiniętej strukturze porowatej (tabela 5.3), mogły przedostawać się do strefy tarcia, zwiększając trwałość warstwy granicznej.

W tej grupie smarów spostrzeżenia dotyczące właściwości przeciwwzartarciovych kompozycji zawierających heksagonalny azotek boru pochodzący z próbek B i C były zgodne z obserwacjami uzyskanymi dla wcześniej analizowanych kompozycji. Wartości obciążenia zacierającego były zbliżone – dla smarów z dodatkiem B mieściły się w przedziale od 2459,61 do 2861,60 N, natomiast dla smarów z dodatkiem C wynosiły od 2418,73 do 2820,72 N. Z punktu widzenia wytrzymałości warstwy smarującej na zacieranie, zwiększenie zawartości heksagonalnego azotku boru pochodzącego z próbek A, B i C do 10% okazało się niekorzystne. Zbyt duże stężenie h-BN mogło prowadzić do aglomeracji cząstek, co ograniczało efektywność smarowania poprzez utrudnienie dopływu smaru do strefy tarcia.

Dla smarów z dodatkiem D wartości obciążenia zacierającego wynosiły od 2146,20 do 2405,11 N i zmniejszały się wraz ze wzrostem jego stężenia. Smary te wykazywały jednak lepsze właściwości przeciwwzartarciove niż kompozycja bazowa.

Podobne zależności zaobserwowano w zakresie właściwości substancji smarującej przy płynnym obciążeniu modelowego węzła tarcia aparatu czterokulowego aż do osiągnięcia P_{max} , określanych przez graniczny nacisk zatarcia. Najmniejszą wartość tego parametru ($5883,16 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$) odnotowano dla próbki bazowej. Wprowadzenie heksagonalnego azotku boru do smaru bazowego spowodowało wzrost wskaźnika odporności warstwy smarującej o 1,2–30,6%, co było efektem zmniejszenia średniej średnicy skaz zużycia o 0,007–0,106 mm względem próbki bazowej. W warunkach smarowania płynnego wpływ cząstek heksagonalnego azotku boru był mniejszy niż podczas smarowania przy tarcu granicznym. Obserwacja ta była zgodna z wnioskami uzyskanymi dla smarów bez zawartości ZDDP i SIB.

Najlepsze rezultaty odnotowano przy smarowaniu kompozycjami G_{A5} i G_{A3} , dla których wartości granicznego nacisku zatarcia wynosiły odpowiednio $7680,21 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ oraz $7279,36 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$. Wyniki uzyskane dla smarów z domieszką dodatków B i C także w tym przypadku były zbliżone – dla pierwszego z nich zawierały się w zakresie od 6300,52 do $7214,60 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$, a dla drugiego od 6298,24 do $7147,05 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$. Podobnie jak w przypadku wcześniejszych analiz, najmniej korzystne okazało się zastosowanie skrajnych stężeń dodatków A, B i C (1% i 10%), podczas gdy pośrednie stężenia (3% i 5%) zapewniały lepsze właściwości smarnościowe.

Ponownie najmniej efektywne było wprowadzenie do smaru bazowego h-BN pochodzącego z próbki D, dla którego wartości p_{oz} wynosiły od 5952,29 do 6280,26 N·mm⁻² i zmniejszały się wraz ze zwiększeniem ilości tego dodatku.

Wartości obciążenia zacierającego P_t oraz granicznego nacisku zatarcia p_{oz} dostarczyły informacji o skuteczności smarów plastycznych w zapobieganiu zatarciu oraz ich zdolności do odbudowy warstwy smarnej w warunkach płynnego obciążania modelowego węzła tarcia aparatu czterokulowego. Wyniki te wykazały istotne różnice między smarami litowymi i wapniowymi oraz uwidoczniły korzystny wpływ heksagonalnego azotku boru na właściwości przeciwzatarciowe.

W badaniach na aparacie czterokulowym smary wapniowe wykazały lepsze właściwości przeciwzatarciowe niż smary litowe, mimo że w ruchu posuwisto-zwrotnym ich skuteczność była ograniczona. Większe wartości obciążenia zacierającego oraz granicznego nacisku zatarcia sugerowały, że były one skuteczniejsze zarówno w zapobieganiu zatarciu, jak i w ochronie powierzchni trących po przekroczeniu obciążenia zacierającego. Wynikało to głównie z większej lepkości strukturalnej smarów wapniowych (punkt 5.1.2), która pozwalała na utworzenie grubszej warstwy smarnej, skuteczniej chroniącej powierzchnie kul stalowych w warunkach liniowo wzrastającego obciążenia.

W testach UNMT warstwa smarna podlegała stopniowej degradacji i odbudowie w trakcie długotrwałego testu (900–2000 s), dlatego jej długoterminowa stabilność miała kluczowe znaczenie. Natomiast w testach realizowanych przy płynnym obciążaniu węzła tarcia aparatu czterokulowego zacieranie następowało po kilku sekundach, co oznaczało, że kluczowe było szybkie utworzenie warstwy ochronnej, separującej powierzchnie elementów pary ciernej. Smar wapniowy, ze względu na swoje właściwości reologiczne, mógł skuteczniej spełniać tę rolę niż smar litowy. Różnice te mogły być związane nie tylko z właściwościami smarów, ale również z charakterystyką układu ciernego i warunkami testowymi, obejmującymi sposób obciążania węzła tarcia oraz czas testu.

Mimo lepszych właściwości przeciwzatarciowych niż smary litowe, smary wapniowe nie dorównały pod tym względem smarom litowym zawierającym ZDDP i SIB. Związki te, znane ze swojej zdolności do tworzenia ochronnych warstw tribochemicznych, wykazały szczególną skuteczność w warunkach ekstremalnych nacisków. Ich działanie było kluczowe dla ochrony powierzchni trących w warunkach tarcia granicznego, co skutkowało najlepszymi właściwościami przeciwzatarciowymi spośród wszystkich badanych smarów.

W obszarze tarcia granicznego, kiedy dochodziło do zacierania powierzchni, zastosowanie nanocząstek i mikrocząstek h-BN było uzasadnione. Ich zdyspergowanie w litowych i wapniowych smarach plastycznych przyczyniło się do wydłużenia czasu do przzerwania warstwy smarującej, o czym świadczyły wartości P_t (tabele 5.22–5.24). Po przekroczeniu tego obciążenia, gdy w warunkach tarcia mieszanego i płynnego dochodziło do dalszego zużywania kul badawczych, smarowanie kompozycjami z zawartością cząstek heksagonalnego azotku boru skutkowało większymi wartościami p_{oz} (tabele 5.22–5.24).

Bardziej korzystne było to w warunkach tarcia granicznego niż w kolejnym etapie przy tarcu mieszanym i płynnym – potwierdził to fakt, że procentowe zwiększenie wartości obciążenia zacierającego było większe niż procentowe zwiększenie granicznego nacisku zatarcia względem smarów bazowych. W warunkach tarcia granicznego, gdy film smarny był cieńszy, cząstki heksagonalnego azotku boru mogły skutecznie uzupełniać warstwę ochronną. Szczególnie istotne było tutaj działanie nanocząstek h-BN, które ze względu na swoje niewielkie rozmiary mogły wnikać w mikroobszary styku, zwiększając odporność powierzchni na zacieranie. Ich rozwinięta porowatość mogła również sprzyjać przyleganiu do powierzchni stalowych, co inicjowało mechanizmy zabezpieczania powierzchni współpracujących. Efekt ten był bardziej wyraźny niż w kolejnym etapie odbudowanego tarcia płynnego, kiedy warstwa smaru plastycznego cechowała się zapewne większą grubością. W tym kontekście istotna była zatem granulacja cząstek, w tym udział frakcji nanocząstek, a także charakterystyka ich struktury porowatej. Stąd najlepsze rezultaty odnotowane dla heksagonalnego azotku boru pochodzącego z próbki A.

W odróżnieniu od wyników uzyskanych w ruchu posuwisto-zwrotnym na UNMT, tym razem najbardziej właściwe okazało się zastosowanie dodatków A, B oraz C w ilości nie 3%, a 5%. Różnica ta mogła być związana z odmienną specyfiką tribologicznych testów – w UNMT większą rolę odgrywała stabilność warstwy smarnej w dłuższym czasie, natomiast w aparacie czterokulowym większa ilość cząstek w smarze mogła efektywniej wypełniać mikrouszkodzenia i powierzchniowe nierówności, zapobiegając bezpośredniemu kontaktowi nierówności w warunkach zacierania i tuż po ich ustaniu. Podobnie jak w testach UNMT, zastosowanie h-BN w stężeniu 10% było niekorzystne, co mogło być związane z aglomeracją cząstek i ograniczeniem dopływu smaru do strefy tarcia. Zgodnie z wcześniejszymi obserwacjami, skuteczność dodatku

D była tym większa, im mniejsze było jego stężenie, jednak nawet w najlepszych przypadkach nie dorównywała skuteczności dodatków A, B i C.

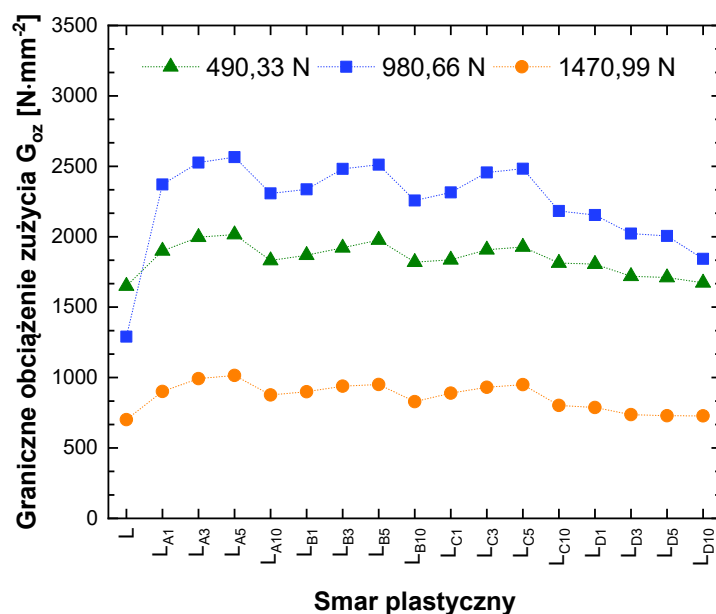
W tabeli 5.25 przedstawiono wartości średniej średnicy skaz oraz granicznego obciążenia zużycia G_{oz} , które zostały wyznaczone dla smarów litowych na podstawie 60-sekundowych testów realizowanych przy stałych obciążeniach, wynoszących odpowiednio 490,33 N, 980,66 N oraz 1470,99 N. Zgodnie z przyjętą metodyką, dla każdego smaru plastycznego wyznaczono trzy wartości tego parametru, a następnie obliczono jego średnią arytmetyczną, której wartość podano w wymienionych tabelach. Wartości granicznego obciążenia zużycia G_{oz} zaokrąglono do części setnych, natomiast wartości średniej średnicy skaz $d_{k\acute{s}r}$, niezbędne do ich obliczenia, zaokrąglono do tysięcznych części milimetra, zgodnie z dokładnością pomiaru mikroskopowego.

Tabela 5.25. Wartości granicznego obciążenia zużycia i średniej średnicy skaz zużycia określone dla smarów litowych (L)

Smar plastyczny	Graniczne obciążenie zużycia G_{oz} [N·mm ⁻²] i średnia średnica skaz $d_{k\acute{s}r}$ [mm] po 60-sekundowych testach przy tym obciążeniu zadanym P								
	P=490,33 N			P=980,66 N			P=1470,99 N		
	$d_{k\acute{s}r}$	G_{oz}	σ	$d_{k\acute{s}r}$	G_{oz}	σ	$d_{k\acute{s}r}$	G_{oz}	σ
L	0,395	1650,34	258,20	0,629	1290,56	44,07	1,052	701,53	125,46
LA1	0,367	1899,80	113,75	0,465	2370,68	218,87	0,923	901,26	70,02
LA3	0,359	1996,26	221,64	0,450	2526,23	252,07	0,880	992,62	101,09
LA5	0,356	2015,11	149,98	0,446	2565,40	94,93	0,873	1014,94	158,26
LA10	0,373	1831,05	102,00	0,471	2308,00	204,59	0,937	876,18	91,79
LB1	0,372	1869,36	348,34	0,470	2336,45	365,49	0,926	899,06	107,61
LB3	0,365	1921,48	105,52	0,454	2481,65	180,04	0,905	938,88	88,86
LB5	0,359	1977,28	73,05	0,451	2511,87	202,61	0,899	951,12	85,04
LB10	0,374	1819,81	68,82	0,475	2257,37	80,78	0,966	828,77	128,50
LC1	0,373	1836,00	111,97	0,469	2314,40	45,83	0,935	889,51	164,15
LC3	0,366	1907,31	78,70	0,459	2455,82	383,14	0,907	930,62	48,64
LC5	0,364	1927,31	47,89	0,457	2482,62	460,71	0,898	950,21	64,00
LC10	0,375	1813,55	39,24	0,483	2183,04	26,65	0,982	802,37	124,98
LD1	0,376	1805,48	103,52	0,487	2154,16	115,89	0,987	787,84	67,43
LD3	0,385	1719,72	109,72	0,505	2022,84	323,29	1,021	736,39	64,50
LD5	0,386	1710,66	88,59	0,508	2005,52	348,20	1,028	729,32	94,87
LD10	0,391	1672,70	170,69	0,528	1843,40	227,88	1,025	727,88	20,58

Na rysunku 5.29 przedstawiono porównanie wartości granicznego obciążenia zużycia G_{oz} uzyskanych dla smarów litowych. Niezależnie od zastosowanego obciążenia, wartości tego parametru były najmniejsze dla smaru bazowego, co wynikało z największej średniej średnicy skaz zużycia zaobserwowanej przy smarowaniu tą kompozycją. Dla smaru bazowego wartości G_{oz} wynosiły kolejno 1650,34 N·mm⁻², 1290,56 N·mm⁻² oraz 701,53 N·mm⁻². W przeciwieństwie do pozostałych smarów

litowych, dla kompozycji bazowej najwyższą wartość granicznego obciążenia zużycia uzyskano przy obciążeniu 490,33 N. Świadczyło to o małej zdolności smaru do ochrony powierzchni trących w warunkach rosnącego nacisku.



Rys. 5.29. Porównanie wartości granicznego obciążenia zużycia G_{oz} uzyskanych przy różnych obciążeniach dla smarów litowych (L)

Wprowadzenie heksagonalnego azotku boru do smaru litowego przyczyniło się do poprawy jego właściwości przeciwzużyciowych. Świadczyło o tym zwiększenie wartości granicznego obciążenia zużycia, które było związane ze zmniejszeniem średniej średnicy skaz. Wzrost wartości G_{oz} dla próbek z domieszką h-BN względem kompozycji bazowej wynosił 1,4–22,1% przy obciążaniu 490,33 N, 42,8–98,8% przy obciążeniu 980,66 N oraz 3,8–44,7% przy obciążeniu 1470,99 N. Największe wartości granicznego obciążenia zużycia dla smarów z domieszką h-BN uzyskano przy obciążeniu 980,66 N.

Najbardziej efektywne pod względem właściwości przeciwzużyciowych okazało się zastosowanie heksagonalnego azotku boru pochodzącego z próbki A. Wśród tych kompozycji najkorzystniejsze rezultaty uzyskano dla smaru L_{A5}, szczególnie przy obciążeniu 980,66 N, gdy wartość G_{oz} wyniosła 2565,40 N·mm⁻². Przy pozostałych obciążeniach graniczne obciążenie zużycia wynosiło 2015,11 N·mm⁻² (490,33 N) oraz 1014,94 N·mm⁻² (1470,99 N). Zbliżone wartości tego parametru uzyskano przy smarowaniu kompozycją L_{A3}. Najmniej korzystne wyniki uzyskano przy stężeniu 10%, co mogło wynikać z aglomeracji cząstek i ograniczenia efektywnej dystrybucji smaru do strefy tarcia. Duża skuteczność dodatku A była prawdopodobnie wynikiem

najmniejszej granulacji jego cząstek oraz największego udziału frakcji nanocząstek (tabela 5.2), co sprzyjało ich efektywnemu osadzaniu się w mikroobszarach styku.

Dodatki zawierające cząstki o większych rozmiarach w mniejszym stopniu poprawiały właściwości przeciwzużyciowe bazowego smaru litowego. Niemniej jednak, kompozycje z domieszką 3% i 5% dodatków B oraz C wykazywały znaczną skuteczność, ustępując jedynie smarom litowym L_{A5} i L_{A3} . Wartości G_{oz} były dla tych próbek zbliżone i wynosiły od 1907,31 do 1977,28 $N \cdot mm^{-2}$ przy pierwszym obciążeniu, od 2455,82 do 2511,87 $N \cdot mm^{-2}$ przy kolejnym oraz od 930,62 do 951,12 $N \cdot mm^{-2}$ przy ostatnim. Podobna zależność dotyczyła innych stężeń dodatków B i C, co wynikało ze zbliżonych właściwości fizykochemicznych tych rodzajów heksagonalnego azotku boru (tabela 5.2, tabela 5.3). Tak jak w przypadku dodatku A, ich zastosowanie w stężeniu 10% okazało się najmniej korzystne, co mogło być związane z aglomeracją cząstek i ograniczoną mobilnością smaru w strefie tarcia.

Wartości G_{oz} uzyskane dla smarów litowych z dodatkiem D były mniejsze w porównaniu do analogicznych stężeń pozostałych rodzajów h-BN. Zawierały się one w zakresie od 1672,70 do 1805,48 $N \cdot mm^{-2}$ dla obciążenia 490,33 N, od 1843,40 do 2154,16 $N \cdot mm^{-2}$ dla obciążenia 980,66 N oraz od 727,88 do 787,84 $N \cdot mm^{-2}$ dla obciążenia 1470,99 N. Największe wartości tego parametru określającego smarność odnotowano dla stężenia 1%, natomiast najmniejsze dla 10%. Potwierdziło to fakt, że zbyt duże stężenia heksagonalnego azotku boru pochodzącego z próbki D nie sprzyjały poprawie właściwości przeciwzużyciowych. Mimo to, wszystkie kompozycje zawierające dodatek D wykazały lepsze właściwości niż smar bazowy.

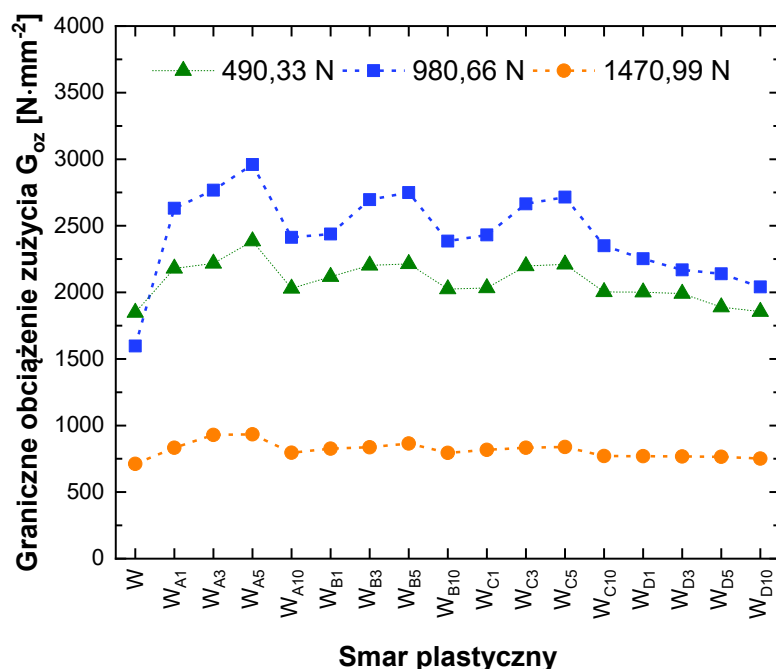
Wartości granicznego obciążania zużycia uzyskane dla smarów wapniowych zestawiono w tabeli 5.26 oraz porównano na rysunku 5.30.

W tej grupie smarów najgorsze właściwości przeciwzużyciowe wykazała próbka bazowa, dla której wartości G_{oz} wynosiły kolejno 1848,59 $N \cdot mm^{-2}$, 1597,39 $N \cdot mm^{-2}$ oraz 712,22 $N \cdot mm^{-2}$. Największą wartość odnotowano przy obciążeniu 490,33 N, co sugerowało pogarszanie się właściwości przeciwzużyciowych tej kompozycji wraz ze wzrostem obciążenia modelowego wężła tarcia aparatu czterokulowego. Zastosowanie heksagonalnego azotku boru ponownie przyczyniło się do poprawy właściwości tribologicznych smaru wapniowego. Wartości granicznego obciążania zużycia dla próbek z domieszką h-BN zwiększyły się względem kompozycji bazowej o 0,4–29,0% dla obciążania 490,33 N, 27,8–85,3% dla obciążenia 980,66 N oraz 5,5–31,1%

dla obciążenia 1470,99 N. Najlepsze efekty działania nanocząstek i mikrocząstek heksagonalnego azotku boru osiągnięto więc przy obciążeniu 980,66 N.

Tabela 5.26. Wartości granicznego obciążenia zużycia i średniej średnicy skaz zużycia określone dla smarów wapniowych (W)

Smar plastyczny	Graniczne obciążenie zużycia G_{oz} [$N \cdot mm^{-2}$] i średnia średnica skaz $d_{k\acute{s}r}$ [mm] po 60-sekundowych testach przy tym obciążeniu zadanym P								
	P=490,33 N			P=980,66 N			P=1470,99 N		
	$d_{k\acute{s}r}$	G_{oz}	σ	$d_{k\acute{s}r}$	G_{oz}	σ	$d_{k\acute{s}r}$	G_{oz}	σ
W	0,372	1848,59	134,57	0,566	1597,39	156,75	1,038	712,22	54,44
W _{A1}	0,342	2179,58	149,91	0,440	2632,01	103,14	0,960	833,28	67,16
W _{A3}	0,339	2217,93	97,93	0,429	2767,87	122,85	0,909	928,87	81,31
W _{A5}	0,329	2384,46	384,15	0,415	2959,81	111,60	0,905	934,04	25,22
W _{A10}	0,355	2029,25	63,01	0,463	2413,75	424,87	0,983	795,23	77,72
W _{B1}	0,347	2117,78	112,69	0,459	2437,96	311,60	0,963	826,08	48,51
W _{B3}	0,340	2202,20	100,27	0,435	2696,04	117,33	0,958	836,78	75,81
W _{B5}	0,339	2213,64	58,67	0,431	2749,10	190,42	0,942	864,45	60,21
W _{B10}	0,355	2024,64	27,36	0,463	2384,96	230,79	0,982	794,50	44,60
W _{C1}	0,355	2033,04	154,00	0,461	2431,37	437,06	0,968	817,48	25,89
W _{C3}	0,341	2197,85	99,04	0,438	2664,28	135,88	0,960	833,49	67,64
W _{C5}	0,340	2211,01	156,39	0,433	2715,92	36,23	0,958	838,82	98,46
W _{C10}	0,357	2003,58	233,94	0,466	2350,04	90,44	0,997	770,56	68,28
W _{D1}	0,358	2001,27	113,37	0,477	2252,30	200,86	0,998	769,34	27,59
W _{D3}	0,358	1990,93	105,58	0,486	2168,45	194,56	0,999	767,74	55,53
W _{D5}	0,368	1889,64	131,85	0,490	2139,87	228,84	1,005	764,66	106,03
W _{D10}	0,372	1855,36	192,13	0,500	2041,41	81,67	1,012	751,26	77,54



Rys. 5.30. Porównanie wartości granicznego obciążenia zużycia G_{oz} uzyskanych przy różnych obciążeniach dla smarów wapniowych (W)

Przy smarowaniu kompozycją W_{A5} wartości omawianego parametru wynosiły kolejno 2384,46 N·mm⁻², 2959,81 N·mm⁻² oraz 934,04 N·mm⁻². Były to najlepsze rezultaty osiągnięte w tej grupie smarów. Wśród smarów zawierających dodatek A kolejne w kolejności skuteczności okazały się kompozycje W_{A3} , W_{A1} oraz W_{A10} . Ich dobre właściwości przeciwzużyciowe były związane z korzystnymi właściwościami fizykochemicznymi heksagonalnego azotku boru pochodzącego z próbki A.

Parametry smarów wapniowych zawierających pozostałe dodatki (B, C, D), charakteryzujące się większym średnim rozmiarem cząstek i mniejszym udziałem frakcji nanocząstek (tabela 5.2) były gorsze w porównaniu do smarów z dodatkiem A. Dla tych samych ilości dodatków B i C wartości granicznego obciążenia zużycia były zbliżone, co wynikało z podobieństwa właściwości fizykochemicznych tych materiałów (tabela 5.2, tabela 5.3). Na przykład dla kompozycji W_{B1} graniczne obciążenie zużycia wynosiło kolejno 2117,78 N·mm⁻², 2437,96 N·mm⁻² oraz 826,08 N·mm⁻², natomiast dla W_{C1} było to odpowiednio 2033,04 N·mm⁻², 2431,37 N·mm⁻² oraz 817,48 N·mm⁻².

Wśród smarów plastycznych z domieszką heksagonalnego azotku boru oznaczonego symbolem D, właściwości przeciwzużyciowe pogarszały się wraz ze wzrostem stężenia dodatku. Wartości G_{oz} dla tych kompozycji zawierały się w przedziale od 1855,36 N·mm⁻² do 2001,27 przy pierwszym obciążeniu, od 2041,41 N·mm⁻² do 2252,30 N·mm⁻² przy drugim obciążeniu oraz od 751,26 do 769,34 N·mm⁻² przy trzecim obciążeniu. Mimo stopniowego pogarszania się właściwości przeciwzużyciowych wraz ze wzrostem zawartości dodatku D, wszystkie uzyskane wartości były wyższe w porównaniu do próbki bazowej, co potwierdziło korzystny, choć ograniczony, wpływ tego rodzaju heksagonalnego azotku boru na odporność smaru na zużycie.

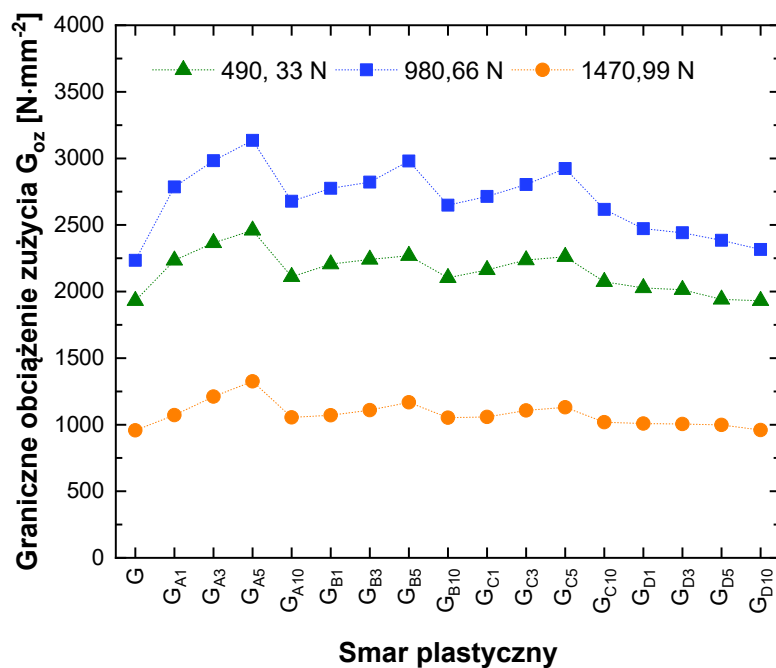
Wartości granicznego obciążania zużycia wyznaczone dla smarów litowych z dodatkami w postaci dialkiloditiofosforanu cynku i siarkowanego izobutyleny zamieszczono w tabeli 5.27. Na rysunku 5.31 przedstawiono natomiast porównanie tych wartości uzyskanych przy różnych obciążeniach.

Spośród smarów bazowych najlepsze właściwości przeciwzużyciowe wykazała próbka G, dla której graniczne obciążenie zużycia wynosiło kolejno 1930,52 N·mm⁻², 2234,45 N·mm⁻² oraz 957,19 N·mm⁻². Ten smar jako jedyny spośród kompozycji bazowych, osiągnął największą wartość G_{oz} przy obciążeniu 980,66 N, co było związane z obecnością siarkowanego izobutyleny oraz dialkiloditiofosforanu cynku – związków znanych ze swoich silnych właściwości przeciwzużyciowych. Obecność tych substancji

sprzyjała tworzeniu warstw adsorpcyjnych na smarowanym podłożu, co skutecznie ograniczało zużycie kul stalowych, będące podstawą do wyznaczenia granicznego obciążenia zużycia.

Tabela 5.27. Wartości granicznego obciążenia zużycia i średniej średnicy szkarpy zużycia określone dla smarów litowych (G)

Smar plastyczny	Graniczne obciążenie zużycia G_{oz} [$N \cdot mm^{-2}$] i średnia średnica szkarpy $d_{k\acute{s}r}$ [mm] po 60-sekundowych testach przy tym obciążeniu zadanym P								
	P=490,33 N			P=980,66 N			P=1470,99 N		
	$d_{k\acute{s}r}$	G_{oz}	σ	$d_{k\acute{s}r}$	G_{oz}	σ	$d_{k\acute{s}r}$	G_{oz}	σ
G	0,363	1930,52	31,96	0,478	2234,45	84,16	0,895	957,19	66,91
G _{A1}	0,338	2234,70	79,77	0,430	2786,00	438,89	0,846	1071,37	82,35
G _{A3}	0,329	2366,00	136,69	0,414	2982,68	246,99	0,797	1211,00	120,45
G _{A5}	0,322	2459,19	18,32	0,403	3135,42	67,72	0,762	1325,22	155,97
G _{A10}	0,348	2110,50	67,75	0,437	2678,54	126,95	0,852	1054,50	17,80
G _{B1}	0,340	2206,37	56,99	0,429	2775,41	200,46	0,845	1071,31	43,94
G _{B3}	0,337	2241,51	62,22	0,425	2822,40	168,32	0,830	1109,54	29,20
G _{B5}	0,335	2269,25	36,58	0,414	2980,54	55,30	0,810	1168,02	53,39
G _{B10}	0,348	2102,60	72,36	0,439	2649,23	173,76	0,854	1052,65	104,18
G _{C1}	0,343	2163,10	19,21	0,436	2714,60	446,98	0,854	1058,71	145,55
G _{C3}	0,338	2236,33	22,08	0,432	2804,26	582,53	0,832	1107,31	85,11
G _{C5}	0,336	2262,15	56,39	0,419	2923,57	304,03	0,824	1131,04	108,00
G _{C10}	0,351	2074,00	45,82	0,441	2616,87	19,43	0,867	1018,26	28,50
G _{D1}	0,355	2027,08	19,88	0,454	2471,92	116,36	0,875	1008,20	131,81
G _{D3}	0,356	2013,53	42,17	0,458	2441,18	191,47	0,874	1005,44	83,56
G _{D5}	0,363	1941,57	84,05	0,465	2384,45	338,31	0,881	997,93	160,58
G _{D10}	0,364	1931,52	116,53	0,470	2316,30	127,99	0,893	960,06	51,20



Rys. 5.31. Porównanie wartości granicznego obciążenia zużycia G_{oz} uzyskanych przy różnych obciążeniach dla smarów litowych (G)

Właściwości przeciwzużyciowe smaru litowego G poprawiły się po dodaniu heksagonalnego azotku boru, niezależnie od jego granulacji i stężenia. W porównaniu do kompozycji bazowej, wartości G_{oz} , uzyskane dla smarów z domieszką h-BN zwiększyły się o 0,1–27,4% przy obciążeniu 490,33 N, 3,7–40,3% przy obciążeniu 980,66 N oraz 0,3–38,4% przy obciążeniu 1470,99 N. Podobnie jak w poprzednich grupach smarów, najlepsze efekty przeciwzużyciowego działania nanocząstek i mikrocząstek h-BN odnotowano przy obciążeniu 980,66 N. Względne zmiany wartości granicznego obciążenia zużycia nie były jednak tak wyraźne, jak w grupie smarów litowych bez dodatków producenta oraz w grupie smarów wapniowych. Mogło to być związane z obecnością w smarze związków ZDDP i SIB, które już same w sobie poprawiały właściwości przeciwzużyciowe. Niemniej jednak, uzyskane wyniki sugerowały możliwość skutecznego i synergicznego działania tych substancji z nanocząstkami i mikrocząstkami h-BN.

Największe wartości granicznego obciążenia zużycia, niezależnie od obciążenia układu ciernego uzyskano dla smaru litowego G_{A5} . Wynosiły one 2459,19 $N \cdot mm^{-2}$, 3135,42 $N \cdot mm^{-2}$ oraz 1325,22 $N \cdot mm^{-2}$. Nieco mniejsze wartości zarejestrowano dla smaru G_{A3} . Zastosowanie zarówno mniejszego (1%), jak i większego stężenia (10%) dodatku A skutkowało mniejszymi wartościami tego parametru, świadczącymi o ograniczonych właściwościach przeciwzużyciowych smarów plastycznych. Podobne obserwacje miały miejsce w przypadku ilości dodatków B oraz C. Wyniki uzyskane dla smarów zawierających te dodatki były zbliżone. W grupie kompozycji z domieszką dodatku B zawierały się w zakresie od 2102,60 do 2269,25 $N \cdot mm^{-2}$ przy obciążeniu 490,33 N, od 2649,23 do 2980,54 $N \cdot mm^{-2}$ przy obciążeniu 980,66 N oraz od 1052,65 do 1168,02 $N \cdot mm^{-2}$ przy obciążeniu 1470,99 N. Natomiast wśród kompozycji z dodatkiem C były to zakresy od 2074,00 do 2262,15 $N \cdot mm^{-2}$, następnie od 2616,87 do 2923,57 $N \cdot mm^{-2}$ oraz od 1018,26 do 1131,04 $N \cdot mm^{-2}$.

Najgorsze rezultaty osiągnięto stosując dodatek D, wykazujący wyłącznie mikrocząstki o średnim rozmiarze 6985 nm (tabela 5.2). Tak duże cząstki mogły mieć trudności z lokowaniem się w mikroobszarach tarcia powstających na zużywających się kulach stalowych. Wartości G_{oz} dla tych kompozycji mieściły się w zakresie od 1931,52 do 2027,08 $N \cdot mm^{-2}$ przy obciążeniu 490,33 N, od 2316,30 do 2471,92 $N \cdot mm^{-2}$ przy obciążeniu 980,66 N oraz od 960,06 do 1008,20 $N \cdot mm^{-2}$ przy obciążeniu 1470,99 N. Najlepsze wyniki dla tego dodatku uzyskano przy stężeniu 1%, a wraz ze wzrostem jego zawartości właściwości przeciwzużyciowe smarów ulegały pogorszeniu.

Przeprowadzone testy przeciwzużyciowe pozwoliły na ocenę zdolności badanych smarów do ochrony powierzchni ciernych przy trzech poziomach obciążenia. Warunki badań na aparacie czterokulowym zostały dobrane tak, aby początkowe naciski jednostkowe były zbliżone do nacisków stosowanych w testach UNMT. Wyniki badań wykazały istotne różnice w skuteczności smarów litowych i wapniowych oraz potwierdziły zaobserwowany podczas analizy wyników badań wykonanych w ruchu posuwisto-zwrotnym (punkt 5.2.1) korzystny wpływ heksagonalnego azotku boru na właściwości przeciwzużyciowe analizowanych smarów plastycznych.

Największe wartości granicznego obciążenia zużycia G_{oz} dla bazowego smaru litowego i bazowego smaru wapniowego osiągnięto przy obciążeniu 490,33 N, natomiast w przypadku smaru litowego zawierającego dialkiloditiofosforan cynku i siarkowany izobutylen, maksymalne wartości osiągnięto dopiero przy 980,66 N. Oznaczało to, że zastosowanie tych związków zwiększyło odporność warstwy smarnej na wpływ obciążenia modelowego węzła tarcia aparatu czterokulowego. Podobny efekt zaobserwowano przy zastosowaniu h-BN – najlepsze warunki działania cząstek tego dodatku, równoznaczne z najwyższymi wartościami G_{oz} , również występowały przy obciążeniu 980,66 N.

W przeciwieństwie do badań w ruchu posuwisto-zwrotnym, gdzie smary wapniowe wykazywały większe zużycie niż litowe, w testach na aparacie czterokulowym sytuacja była odwrotna – smary wapniowe charakteryzowały się mniejszym zużyciem niż smary litowe bez dodatków. Wynikało to z większej lepkości strukturalnej smarów wapniowych (punkt 5.1.2), która umożliwiała lepsze separowanie powierzchni trących w teście czterokulowym, który trwał zdecydowanie krócej (60 s) niż testy na UNMT (900 lub 2000 s). Oznaczało to, że efektywność smaru wapniowego była ściśle związana z charakterem testu – w krótkim teście czterokulowym jego większa lepkość była zaletą, umożliwiając skuteczniejsze utrzymanie warstwy smarnej, podczas gdy w dłuższym teście UNMT ograniczała efektywne rozprowadzanie smaru, prowadząc do wzrostu oporów tarcia i większego zużycia.

Zarówno w badaniach na UNMT, jak i na aparacie czterokulowym, największe zużycie elementów modelowych węzłów tarcia uzyskiwano przy największym obciążeniu – 150 N w przypadku UNMT oraz 1470,99 N w przypadku aparatu czterokulowego. W warunkach badań na UNMT, w większości przypadków, przy tym obciążeniu odnotowywano także najwyższe wartości współczynnika tarcia. Wyjątkiem były smary wapniowe testowane w drugim wariancie, gdzie największe wartości tego

parametru wystąpiły już przy 50 N, co wynikało z ograniczonej zdolności tych smarów do efektywnego rozprowadzania w warunkach krótkiego skoku ślizgowego. Natomiast w badaniach na aparacie czterokulowym zastosowanie największego obciążenia (1470,99 N) skutkowało najmniejszymi wartościami granicznego obciążenia zużycia. Wskazywało to, że przy tak ekstremalnych naciskach warstwa smaru plastycznego traciła swoją zdolność ochronną, co prowadziło do intensyfikacji zużycia. Niemniej jednak, efektywność smarowania mogła być zwiększona zarówno przez zastosowanie dodatków wprowadzonych przez producenta (ZDDP, SIB), jak i przez dodatek heksagonalnego azotku boru.

Wprowadzenie do smarów bazowych heksagonalnego azotku boru przyczyniło się do poprawy ich właściwości przeciwzużyciowych. Najkorzystniejsze rezultaty odnotowano dla dodatku A, stosowanego w ilości 5%, a następnie 3%. Podobne reguły dotyczyły dodatków B i C, również zawierających nanocząstki, które dzięki swoim rozmiarom i rozwiniętej strukturze porowatej, były skuteczne w przenikaniu do strefy tarcia i poprawie właściwości ochronnych warstwy smarnej. Ich nadmiar (10%) powodował jednak pogorszenie właściwości smarów plastycznych, co mogło mieć związek z tworzeniem większych zgrupowań cząstek i w konsekwencji blokowaniem dopływu smaru do mikroobszarów tarcia. Korzystniejsze rezultaty osiągnięte dla dodatku A były związane z większym udziałem frakcji nanocząstek (tabela 5.2) niż w przypadku dodatków B oraz C. Brak nanocząstek i tym samym zdecydowanie większa granulacja heksagonalnego azotku boru pochodzącego z próbki D, przełożyły się na gorsze parametry przeciwzużyciowe smarów z dodatkiem D. Mikrocząstki pochodzące z tej próbki h-BN mogły działać podobnie jak aglomeraty mniejszych cząstek, zatem korzystniejsze było ich użycie w jak najmniejszym stężeniu.

Podobnie jak w przypadku właściwości przeciwarzarciowych, tak i w kontekście właściwości przeciwzużyciowych ocenianych w oparciu o wartości G_{0z} , najbardziej korzystne było stężenie 5% h-BN pochodzącego z próbek A, B oraz C. W przypadku ruchu posuwisto-zwrotnego (UNMT) korzystniejsze było zastosowanie 3% tych rodzajów h-BN. Tak jak w badaniach na UNMT najmniej korzystane było zastosowanie 10% tych rodzajów h-BN. W przypadku dodatku D reguły te były zgodne. Wymienione różnice sugerowały istotną rolę rodzaju skojarzenia trącego i zadawanych wymuszeń na efektywność działania h-BN.

Biorąc pod uwagę zróżnicowaną skuteczność heksagonalnego azotku boru w zależności od charakteru wymuszeń, przeprowadzono kolejne testy zużyciowe przy

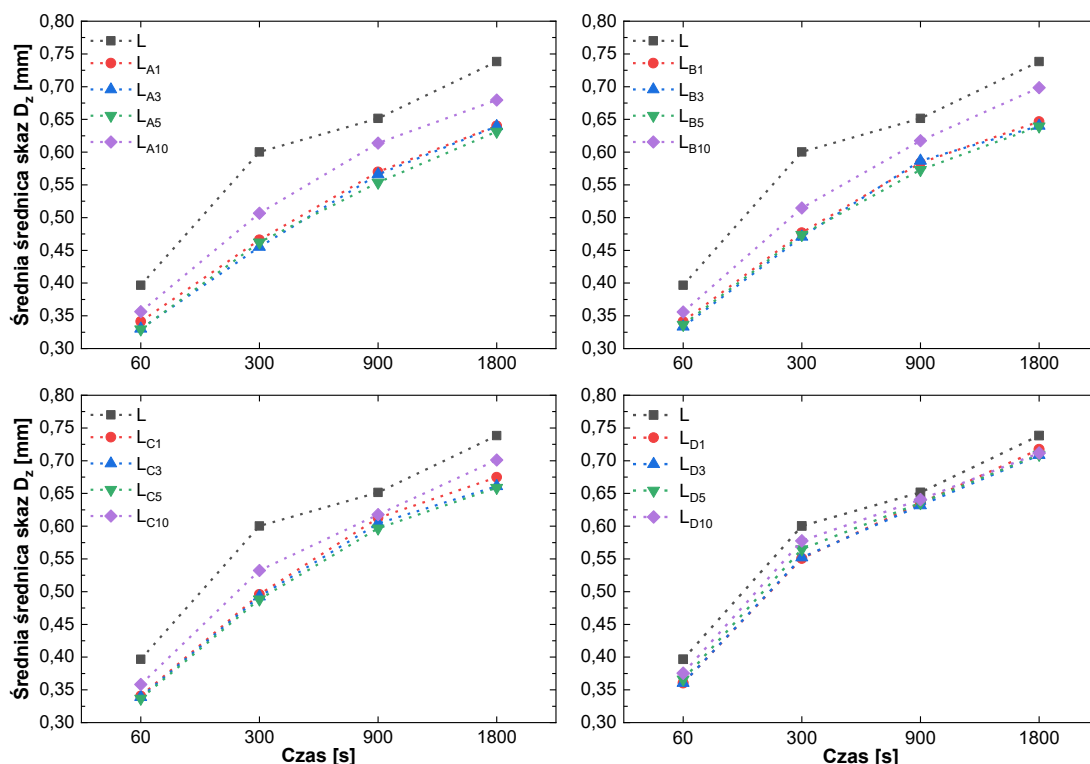
stałym obciążeniu modelowego węzła tarcia aparatu czterokulowego, których celem była ocena wpływu czasu trwania testu na zużycie współpracujących elementów trących.

W tabeli 5.28 zestawiono wartości średnich średnic skaz D_z , uzyskane dla smarów litowych w testach trwających odpowiednio 60, 300, 900 i 1800 sekund, prowadzonych przy stałym obciążeniu węzła tarcia aparatu czterokulowego wynoszącym 300 N. Na rysunku 5.32 zaprezentowano charakterystyki średniej średnicy skaz w funkcji czasu trwania testu opracowane dla smarów litowych. Aby zapewnić odpowiednią czytelność wykresów, dane doświadczalne zostały podzielone na cztery oddzielne wykresy, które prezentowały wyniki dla smarów zawierających różne rodzaje heksagonalnego azotku boru, porównane z wynikami uzyskanymi dla próbki bazowej.

Zużycie kul było największe przy smarowaniu kompozycją bazową, dla której wartości D_z w poszczególnych punktach testu wynosiły kolejno 0,397, 0,600, 0,652 oraz 0,738 mm. Po wprowadzeniu heksagonalnego azotku boru do smaru, wymiary śladów zużycia zmniejszyły się. Zmiany te wyniosły odpowiednio 5,3–16,9% dla pomiaru trwającego sześćdziesiąt sekund, 3,8–23,0% dla pomiaru trwającego trzysta sekund, 1,7–15,0% dla pomiaru trwającego dziewięćset sekund oraz 3,6–14,5% dla pomiaru trwającego tysiąc osiemset sekund.

Tabela 5.28. Średnia średnica skaz zużycia uzyskana przy stałym obciążeniu zadanym (300 N) dla smarów litowych (L)

Smar plastyczny	Średnia średnica skaz D_z [mm] uzyskana przy stałym obciążeniu zadanym $P=300$ N							
	Po 60 s	σ	Po 300 s	σ	Po 900 s	σ	Po 1800 s	σ
L	0,397	0,034	0,600	0,014	0,652	0,041	0,738	0,046
L _{A1}	0,341	0,004	0,466	0,025	0,570	0,032	0,640	0,015
L _{A3}	0,330	0,08	0,462	0,029	0,566	0,014	0,639	0,025
L _{A5}	0,330	0,004	0,455	0,013	0,554	0,019	0,632	0,061
L _{A10}	0,356	0,012	0,507	0,023	0,614	0,045	0,680	0,051
L _{B1}	0,341	0,012	0,477	0,025	0,584	0,044	0,647	0,029
L _{B3}	0,336	0,017	0,474	0,033	0,587	0,025	0,640	0,008
L _{B5}	0,333	0,012	0,471	0,012	0,573	0,011	0,640	0,054
L _{B10}	0,356	0,018	0,515	0,042	0,618	0,023	0,698	0,039
L _{C1}	0,341	0,009	0,496	0,025	0,613	0,035	0,675	0,011
L _{C3}	0,339	0,021	0,493	0,026	0,604	0,009	0,661	0,031
L _{C5}	0,337	0,008	0,488	0,020	0,597	0,028	0,659	0,011
L _{C10}	0,358	0,009	0,532	0,042	0,618	0,050	0,701	0,038
L _{D1}	0,360	0,031	0,551	0,021	0,635	0,029	0,717	0,033
L _{D3}	0,360	0,014	0,552	0,022	0,632	0,039	0,709	0,049
L _{D5}	0,366	0,007	0,565	0,020	0,636	0,030	0,709	0,025
L _{D10}	0,376	0,011	0,578	0,021	0,641	0,028	0,712	0,020



Rys. 5.32. Charakterystyki zmian wartości D_z w funkcji czasu testu realizowanego przy stałym obciążeniu zadanym 300 N dla smarów litowych (L)

Kluczowym czynnikiem okazała się ponownie granulacja dodatku – im mniejsze były cząstki, tym mniejsze odnotowano zużycie stalowych elementów wężła tarcia aparatu czterokulowego. Dla kompozycji zawierających dodatki od A do C najskuteczniejsze okazało się zastosowanie 5% h-BN. Najmniejsze średnice skaz uzyskano dla smaru litowego, do którego wprowadzono cząstki o średnim rozmiarze 130 nm (dodatek A) w stężeniu 5%. Wartości D_z wyniosły w przypadku kompozycji L_{A5} kolejno 0,330, 0,455, 0,554 oraz 0,632 mm. Podobnie dobre rezultaty odnotowano przy smarowaniu kompozycją L_{A3} . Także w tych warunkach badań najmniej korzystne wyniki przyniosło zastosowanie dodatku A w ilości 10%. Podobne spostrzeżenie dotyczyło dodatków B oraz C, które również zawierały nanocząstki (tabela 5.2). Wartości dla smarów z domieszką tych rodzajów h-BN po raz kolejny okazały się zbliżone, aczkolwiek można było zauważyć przewagę dodatku B nad dodatkiem C. Na przykład dla smaru L_{B5} średnica skaz w kolejnych punktach testowych wynosiła 0,333, 0,471, 0,573 oraz 0,640 mm, natomiast dla smaru L_{C5} 0,337, 0,488, 0,597 oraz 0,659 mm.

W takich warunkach badań także mikrocząstki o średnim rozmiarze 6985 nm (dodatek D) mogły znajdować się w mikroobszarach tarcia, wzmacniając odporność warstwy smarującej na zużycie. W odróżnieniu od wcześniejszych obserwacji,

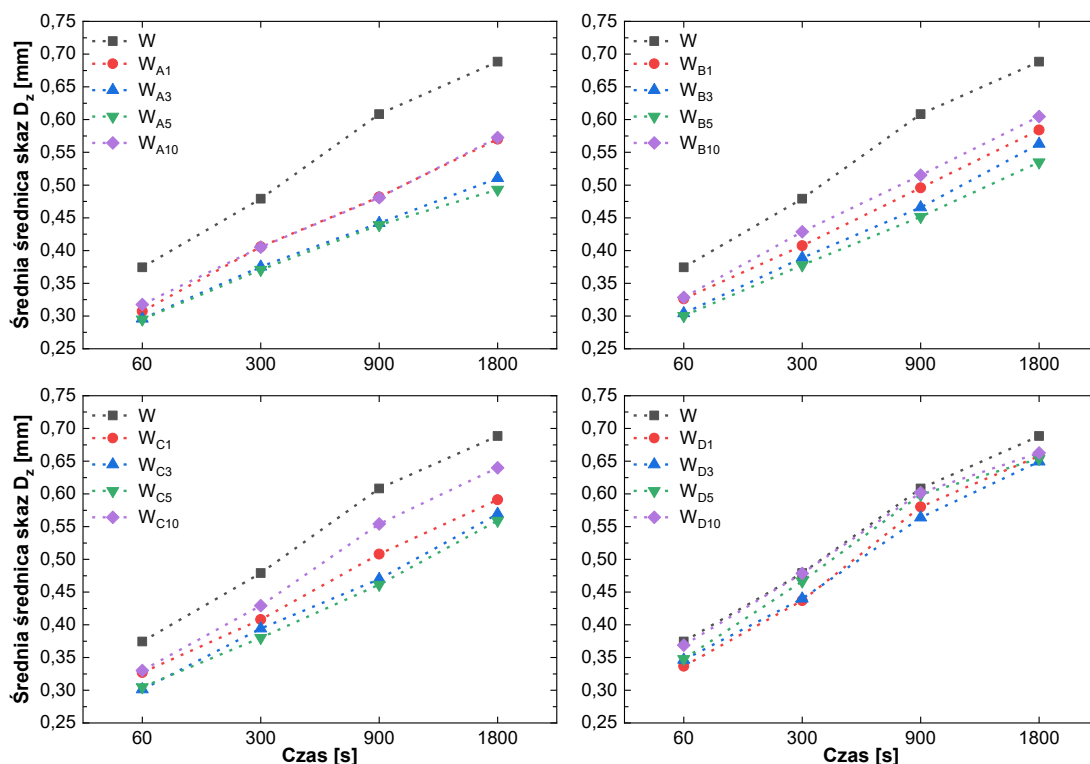
zwiększenie stężenia dodatku D powyżej 1% w testach trwających co najmniej 900 sekund było uzasadnione. Większa liczba tych cząstek obecnych w smarach plastycznych zwiększała szansę na ich przedostanie się do mikroobszarów tarcia. Dla testów realizowanych w trakcie minuty najbardziej właściwe okazało się stężenie tego h-BN wynoszące 1%, co korelowało ze spostrzeżeniami z analizy wartości granicznego obciążenia zużycia G_{oz} . Analogiczna sytuacja wystąpiła przy testach trwających 300 sekund.

W tabeli 5.29 zestawiono wyniki odnoszące się do prób zużycia wykonanych dla smarów wapniowych, natomiast na rysunku 5.33 przedstawiono charakterystyki opracowane w oparciu o te dane.

Wartości uzyskane dla smaru bazowego wynosiły kolejno 0,374, 0,479, 0,608 oraz 0,688 mm. Niezależnie od stężenia i granulacji heksagonalnego azotku boru, jego dodanie do smaru bazowego spowodowało zmniejszenie zużycia kul badawczych w stosunku do kompozycji bazowej. Zmiany średniej średnicy skaz wyniosły odpowiednio: 10,1–21,0% dla pomiaru trwającego 60 sekund, 8,8–22,5% dla pomiaru trwającego 300 sekund, 1,5–27,3% dla pomiaru trwającego 900 sekund oraz 4,4–28,4% dla pomiaru trwającego 1800 sekund. Podobnie jak w przypadku smarów litowych, zmiany te były podobne w każdym z punktów pomiarowych.

Tabela 5.29. Średnia średnica skaz zużycia uzyskana przy stałym obciążeniu zadanym (300 N) dla smarów wapniowych (W)

Smar plastyczny	Średnia średnica skaz D_z [mm] uzyskana przy stałym obciążeniu zadanym $P=300$ N							
	Po 60 s	σ	Po 300 s	σ	Po 900 s	σ	Po 1800 s	σ
W	0,374	0,014	0,479	0,007	0,608	0,028	0,688	0,028
W _{A1}	0,307	0,016	0,406	0,010	0,482	0,018	0,570	0,019
W _{A3}	0,296	0,006	0,375	0,024	0,442	0,041	0,511	0,012
W _{A5}	0,295	0,013	0,371	0,016	0,439	0,023	0,493	0,003
W _{A10}	0,318	0,030	0,405	0,037	0,481	0,048	0,572	0,044
W _{B1}	0,326	0,019	0,407	0,006	0,496	0,047	0,584	0,017
W _{B3}	0,304	0,013	0,389	0,008	0,466	0,014	0,563	0,006
W _{B5}	0,300	0,011	0,378	0,006	0,452	0,012	0,535	0,042
W _{B10}	0,329	0,021	0,429	0,007	0,515	0,019	0,605	0,023
W _{C1}	0,327	0,011	0,408	0,012	0,508	0,011	0,591	0,036
W _{C3}	0,301	0,004	0,394	0,011	0,470	0,043	0,569	0,047
W _{C5}	0,305	0,007	0,380	0,021	0,461	0,008	0,559	0,024
W _{C10}	0,330	0,016	0,429	0,017	0,554	0,034	0,640	0,042
W _{D1}	0,337	0,014	0,437	0,028	0,580	0,047	0,658	0,045
W _{D3}	0,346	0,019	0,440	0,029	0,564	0,032	0,649	0,026
W _{D5}	0,348	0,008	0,466	0,011	0,599	0,048	0,654	0,040
W _{D10}	0,369	0,019	0,478	0,037	0,602	0,043	0,663	0,040



Rys. 5.33. Charakterystyki zmian wartości D_z w funkcji czasu testu realizowanego przy stałym obciążeniu zadany 300 N dla smarów wapniowych (W)

Najlepsze właściwości przeciwwuzyciowe uzyskano przy smarowaniu kompozycją W_{A5} , dla której średnia średnica skaz wynosiła kolejno 0,295, 0,371, 0,439 oraz 0,493 mm. Bardzo zbliżone wartości D_z we wszystkich czterech punktach testowych zaobserwowano dla smaru W_{A3} . Najmniejsza granulacja cząstek oraz rozwinięta porowatość (tabela 5.2 i tabela 5.3) ponownie przełożyły się zatem na dużą skuteczność przeciwwuzyciową smaru plastycznego zawierającego ten rodzaj dodatku. Zastosowanie heksagonalnego azotku boru pochodzącego z próbek B i C dało zbliżone rezultaty przy tych samych stężeniach, aczkolwiek ponownie były one nieco lepsze w przypadku kompozycji z dodatkiem B. Można to było zaobserwować na przykładzie kompozycji W_{B1} (0,326, 0,407, 0,496 oraz 0,584) oraz W_{C1} (0,327, 0,408, 0,508 oraz 0,591 mm). Takie rezultaty wynikały z podobieństwa cząstek tych dodatków, zwłaszcza pod względem morfologii cząstek (tabela 5.2).

Wraz z wydłużeniem czasu trwania testu do 900 i 1800 sekund, zaobserwowano pozytywny wpływ większych stężeń dodatku o największej granulacji (dodatek D), które wypadły słabiej w badaniach przy płynnym obciążaniu węzła tarcia aparatu czterokulowego oraz przy krótkotrwałych, jednominutowych testach, które służyły do wyznaczenia G_{oz} . W tej grupie smarów najmniejsza średnia średnica skaz po 900 sekundach testu wystąpiła w przypadku smaru z 3% h-BN pochodzącego z próbki D.

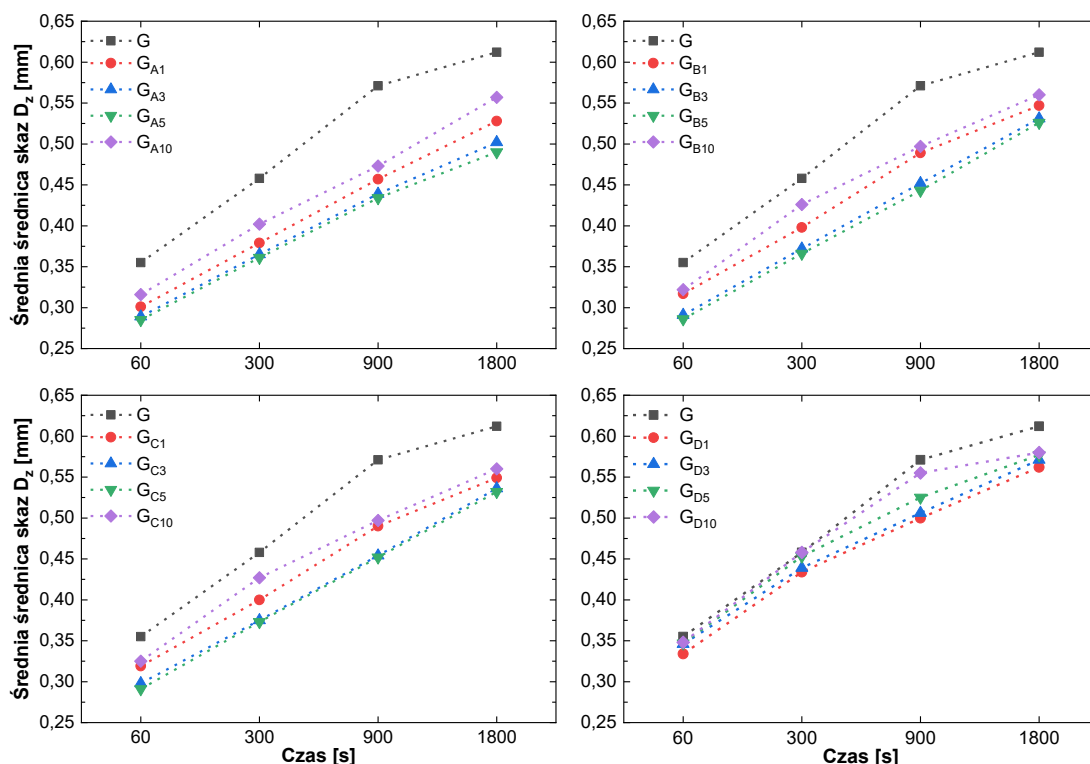
Natomiast przy najdłuższym teście (1800 s), wartości zużycia dla 3% i 5% zawartości dodatku D były mniejsze niż dla próbki z dodatkiem 1%. Mogło to być związane z możliwością przedostania się nawet dużych cząstek (o średnim rozmiarze 6958 nm) do mikroobszarów tarcia, które powstawały na coraz większych powierzchniach zużycia.

W tabeli 5.30 przedstawiono wyniki badań dotyczących prób zużycia zrealizowanych dla smarów litowych z dodatkami przy stałym obciążeniu wężła tarcia aparatu czterokulowego równym 300 N. Z kolei na rysunku 5.34 zaprezentowano wykresy obrazujące zmiany wartości D_z w funkcji czasu trwania testu.

Wśród smarów bazowych, wartości średniej średnicy skaz, wynoszące w kolejnych punktach testowych 0,355, 0,458, 0,571 oraz 0,612 mm ponownie były najmniejsze w przypadku próbki G. Było to związane z obecnością w jej składzie dodatków przeciwzużyciowych, które wykazywały swoje działanie również podczas dłuższych testów zużyciowych.

Tabela 5.30. Średnia średnica skaz zużycia uzyskana przy stałym obciążeniu zadanym (300 N) dla smarów litowych (G)

Smar plastyczny	Średnia średnica skaz D_z [mm] uzyskana przy stałym obciążeniu zadanym $P=300$ N							
	Po 60 s	σ	Po 300 s	σ	Po 900 s	σ	Po 1800 s	σ
G	0,355	0,002	0,458	0,021	0,571	0,037	0,612	0,014
G _{A1}	0,301	0,005	0,379	0,017	0,457	0,019	0,528	0,052
G _{A3}	0,289	0,004	0,365	0,006	0,439	0,013	0,502	0,028
G _{A5}	0,285	0,001	0,361	0,008	0,434	0,008	0,490	0,020
G _{A10}	0,316	0,002	0,402	0,012	0,473	0,020	0,557	0,021
G _{B1}	0,317	0,008	0,398	0,004	0,489	0,015	0,547	0,011
G _{B3}	0,291	0,003	0,372	0,007	0,452	0,003	0,531	0,034
G _{B5}	0,286	0,008	0,366	0,015	0,443	0,006	0,526	0,011
G _{B10}	0,322	0,005	0,426	0,012	0,497	0,028	0,560	0,005
G _{C1}	0,319	0,002	0,400	0,006	0,490	0,011	0,549	0,041
G _{C3}	0,298	0,014	0,375	0,010	0,454	0,014	0,536	0,021
G _{C5}	0,291	0,015	0,373	0,003	0,452	0,004	0,532	0,018
G _{C10}	0,325	0,005	0,427	0,024	0,497	0,011	0,560	0,009
G _{D1}	0,334	0,010	0,434	0,014	0,500	0,020	0,562	0,010
G _{D3}	0,346	0,007	0,439	0,020	0,506	0,021	0,571	0,011
G _{D5}	0,347	0,029	0,453	0,018	0,525	0,041	0,577	0,004
G _{D10}	0,348	0,016	0,458	0,033	0,555	0,014	0,580	0,047



Rys. 5.34. Charakterystyki zmian wartości D_z w funkcji czasu testu realizowanego przy stałym obciążeniu zadanym 300 N dla smarów litowych (G)

Wprowadzenie heksagonalnego azotku boru do smaru bazowego ponownie przyczyniło się do zmniejszenia średnich średnic skaz powstałych na kulach stalowych. Zmniejszenie ich zużycia w odniesieniu do próbki bazowej wynosiło odpowiednio 2,2–19,9% dla pomiaru trwającego sześćdziesiąt sekund, 0,0–21,2% dla pomiaru trwającego trzysta sekund, 2,8–24,0% dla pomiaru trwającego dziewięćset sekund oraz 5,2–20,0% dla pomiaru trwającego tysiąc osiemset sekund. Wartości te wskazywały, że względne zmniejszenie średnich średnic skaz nie było istotnie zależne od czasu trwania testu, co sugerowało stabilność działania h-BN.

Tendencje dotyczące wpływu granulacji i stężenia były podobne jak w przypadku poprzednich dwóch grup smarów. Najmniejsze średnice skaz uzyskano po smarowaniu kompozycją G_{A5} i wynosiły one kolejno 0,285, 0,361, 0,434 oraz 0,490 mm. Zastosowanie dodatku A w ilości 1%, 3%, a także 10% okazało się mniej efektywne, podobnie jak w przypadku heksagonalnego azotku boru pochodzącego z próbek B i C. Tak jak wcześniej, zastosowanie dodatków o zbliżonej granulacji skutkowało podobnymi wartościami zużycia kul, przy czym nieco lepsze rezultaty uzyskano dla dodatku B. Dotyczyło to wszystkich stosowanych ilości h-BN. Dla przykładu średnica skaz dla smaru G_{B5} wynosiła w kolejnych punktach testowych 0,286, 0,366, 0,443 oraz 0,526 mm, a dla smaru G_{C5} odpowiednio 0,291, 0,373, 0,452 oraz 0,532 mm.

W przypadku materiału zawierającego największe cząstki (dodatek D) najlepszą ochronę przeciwzużyciową powierzchni uzyskano przy jego zawartości wynoszącej 1%, co potwierdziły wartości średnich średnic skaz zużycia wynoszące kolejno 0,334, 0,434, 0,500 oraz 0,562 mm. Zwiększenie stężenia tego dodatku prowadziło do wzrostu średnic skaz obserwowanych na kulach, co wskazywało na zmniejszoną skuteczność przeciwzużyciową. Najmniej korzystne rezultaty odnotowano dla kompozycji G_{D10}, dla której średnice skaz wynosiły kolejno 0,348, 0,458, 0,555 oraz 0,580 mm. Niemniej jednak, właściwości przeciwzużyciowe tych kompozycji nadal były lepsze niż w przypadku smaru bazowego. W związku z tym nawet większe cząstki h-BN mogły częściowo przyczyniać się do ochrony powierzchni trących, zwłaszcza przy niewielkich stężeniach dodatku.

Porównanie wyników uzyskanych w testach zużyciowych z wartościami granicznego obciążenia zużycia G_{oz} wykazało ich dużą zgodność, mimo że czas trwania testów w tej serii badań był istotnie dłuższy, a w niektórych przypadkach zbliżony do czasu badań na UNMT (900 i 2000 s). Istotną różnicą w stosunku do warunków oznaczania G_{oz} była również większa prędkość obrotowa górnej kuli (1450 obr·min⁻¹ dla prób zużycia i 500 obr·min⁻¹ dla G_{oz}), która mogła wpływać na charakter oddziaływań w warstwie smarnej. Pomimo dłuższego czasu trwania testów, uzyskane wyniki były bardziej zbliżone z wartościami parametru G_{oz} niż z rezultatami badań wykonanych w ruchu posuwisto-zwrotnym na stanowisku UNMT. Kluczowym czynnikiem okazał się zatem typ styku oraz rodzaj ruchu. Istotną rolę odegrało także obciążenie – było ono mniejsze niż w testach G_{oz}, co oznaczało, że początkowe naciski jednostkowe były niższe niż te, które zastosowano podczas oznaczania G_{oz} oraz w badaniach wykonanych w ruchu posuwisto-zwrotnym na UNMT. W konsekwencji mechaniczne oddziaływanie na smar było słabsze.

Smary wapniowe wykazały lepsze właściwości przeciwzużyciowe niż smary litowe (bez dodatków ZDDP i SIB), co stanowiło odwrotność obserwacji poczynionych w testach wykonanych z użyciem zestawu UNMT. Najkorzystniejsze rezultaty osiągnięto dla smarów litowych zawierających dialkyloditiofosforan cynku i siarkowany izobutylen. W trakcie tych pomiarów mogły powstawać warstwy adsorpcyjne, wytwarzane w wyniku reakcji tribochemicznych między składnikami tych związków a podłożem stalowym.

Ponownie, najlepsze wyniki uzyskano dla dodatku A, wykazującego największy udział nanocząstek. Potwierdziły to najmniejsze średnice skaz zużycia, odnotowane dla smarów zawierających ten dodatek. Wśród litowych i wapniowych smarów

plastycznych z domieszką heksagonalnego azotku boru pochodzącego z próbek A, B oraz C, najskuteczniejsze okazało się zastosowanie stężenia 5%. Nieco gorsze rezultaty, osiągnięto dla stężenia 3%. Zastosowanie 10% tych dodatków było niekorzystne, co było zgodne z wcześniejszymi obserwacjami dotyczącymi testów G_{oz} i badań w ruchu posuwisto-zwrotnym na UNMT. Nadmierna ilość nanocząstek mogła prowadzić do tworzenia aglomeratów, które utrudniały dopływ smaru do strefy styku, ograniczając jego efektywność.

W przypadku mikrocząstek heksagonalnego azotku boru (dodatek D) właściwości smarnościowe kompozycji litowych i wapniowych smarów plastycznych były zazwyczaj tym lepsze, im mniejsze było ich stężenie. Wyjątkiem były jednak testy trwające co najmniej 900 s – wówczas skuteczniejsze okazało się zastosowanie tych cząstek w stężeniach 3% i 5%. Mogło to wynikać z większej liczby cząstek dostępnych do wypełniania mikroskopijnych nierówności powstałych w czasie testu. Dotyczyło to jednak wyłącznie smarów litowych (L) oraz smarów wapniowych (W).

W przypadku smarów z grupy G nie zaobserwowano lepszego działania stężeń dodatku D wynoszących 3% i 5% przy czasie równym 900 s i 1800 s. Smary z tej grupy zawierały dialkyloditiofosforan cynku oraz siarkowany izobutylen, które są znane z silnego działania przeciwzużyciowego. W dłuższych testach mogły one skutecznie zabezpieczać powierzchnie cierne przed zużyciem, redukując znaczenie mechanizmu ochronnego wynikającego ze zwiększonej obecności cząstek h-BN. Możliwe, że warstwy tribochemiczne tworzone przez ZDDP i SIB działały na tyle efektywnie, że dodatkowy efekt ochronny pochodzący od cząstek D nie był już tak wyraźny. W rezultacie poprawa właściwości przeciwzużyciowych przez dodatek D była mniej widoczna w tych smarach niż w smarach niezawierających tych dodatków.

Właściwości tribologiczne smarów plastycznych oceniono w tym etapie prac w oparciu o obciążenie zacierające P_t , graniczny nacisk zatarcia p_{oz} , graniczne obciążenia zużycia G_{oz} oraz średnią średnicą skaz D_z określoną w próbach zużycia. Na podstawie tych parametrów porównano właściwości przeciwzatarciowe i przeciwzużyciowe smarów plastycznych w różnych warunkach smarowania, zarówno przy tarcu granicznym, jak i płynnym.

W przeprowadzonych badaniach odnotowano spójne tendencje dotyczące wpływu smarów bazowych oraz dodatków heksagonalnego azotku boru na właściwości przeciwzatarciowe i przeciwzużyciowe. Wyniki wykazały istotną zależność pomiędzy strukturą smaru plastycznego a jego zdolnością do ochrony powierzchni w warunkach

wzrastających obciążeń. Mimo tej spójności, pewne obserwacje różniły się od wyników uzyskanych w badaniach w ruchu posuwisto-zwrotnym na UNMT. Różnice te wynikały z odmiennego rodzaju ruchu (aparatus czterokulowy: obrotowy, jednokierunkowy, UNMT: posuwisto-zwrotny) oraz zestawu wymuszeń obejmujących prędkość, obciążenie i czas trwania testu.

Wśród smarów bazowych najmniej korzystne wyniki osiągnięto dla smarów litowych, które wykazywały najniższą odporność na zacieranie oraz najwyższe wartości zużycia. Smar wapniowy zapewniał lepszą ochronę powierzchni trących, co było związane z jego większą lepkością strukturalną, pozwalającą na skuteczniejsze separowanie powierzchni w warunkach badań na aparacie czterokulowym. Najlepsze właściwości tribologiczne wykazywały smary litowe zawierające dialkiloditiofosforan cynku i siarkowany izobutylen, które dzięki zdolności do tworzenia warstw tribochemicznych znacząco poprawiały odporność smaru na zacieranie i zużywanie.

W zakresie wpływu heksagonalnego azotku boru, najlepsze rezultaty uzyskano dla dodatku A, który wykazywał największy udział frakcji nanocząstek (tabela 5.2) i rozbudowaną strukturę porowatą cząstek (tabela 5.3). Właściwości tribologiczne smarów zawierających dodatki B i C były zbliżone, aczkolwiek nieznacznie lepsze w przypadku kompozycji zawierających h-BN pochodzący z próbki B, który cechował się nieznacznie mniejszą granulacją i bardziej rozwiniętą strukturą porowatą. Dodatek D, składający się wyłącznie z mikrocząstek, cechował się najmniejszą skutecznością. Było to związane z jego granulacją, przekładającą się na ograniczone zdolności efektywnego docierania do strefy tarcia.

Najkorzystniejsze rezultaty w zakresie właściwości przeciwwzatarciowych oraz przeciwwzyciowych, uzyskano dla smarów zawierających 5% dodatku A. Wśród kompozycji z domieszką h-BN pochodzącego z próbek B i C takie stężenie również okazało się najbardziej właściwe. Stanowiło to pewną różnicę względem wyników badań wykonanych w ruchu posuwisto-zwrotnym na UNMT, w których bardziej efektywne było zastosowanie 3% tych dodatków. Podobnie jak uprzednio, najwyższe stężenie (10%) okazało się niekorzystne, co wiązało się z możliwością nadmiernej aglomeracji cząstek, prowadzącej do ograniczenia efektywności smarowania. W przypadku dodatku D, skuteczność rosła wraz z malejącym stężeniem.

Zastosowanie dialkiloditiofosforanu cynku, siarkowanego izobutyleny oraz h-BN pozwalało na uzyskanie korzystnego efektu synergicznego, w wyniku, którego dodatki te wzajemnie wzmacniały swoje działanie, zwiększając odporność warstwy smarnej,

niezależnie od warunków badania. Tym samym, wśród analizowanych kompozycji najlepszymi właściwościami tribologicznymi charakteryzował się smar litowy zawierający poza ZDDP i SIB także heksagonalny azotek boru pochodzący z próbki A w stężeniu 5%.

Podsumowując, wyniki badań wykonanych na aparacie czterokulowym prowadziły do konkluzji, że skuteczność smarów plastycznych była silnie zależna od rodzaju smaru bazowego, rodzaju i stężenia dodatków, a także od warunków testowych, w tym obciążenia układu ciernego, prędkości i rodzaju ruchu. W celu uzupełnienia wniosków przedstawionych w tym punkcie pracy przeprowadzono badania mikroskopowe, których wyniki omówiono w podrozdziale 5.2.4.

5.2.3. Wyniki badań oporów tarcia w ruchu obrotowym na UNMT – charakterystyki Stribeck

W trakcie analizy dotychczasowych wyników badań tribologicznych, przeprowadzonych w warunkach ruchu posuwisto-zwrotnego na stanowisku UNMT i na aparacie czterokulowym, zaobserwowano istotny wpływ lepkości strukturalnej smaru bazowego na skuteczność smarowania w warunkach zróżnicowanych wymuszeń. Spostrzeżenie to uzasadniło potrzebę przeprowadzenia badań, których celem było opracowanie charakterystyk Stribeck. Umożliwiają one jednocześnie uwzględnienie wpływu prędkości i obciążenia układu ciernego oraz właściwości reologicznych smaru.

Badania wykonano na UNMT, stosując tym razem układ kula–tarcza oraz napęd umożliwiający realizację ruchu obrotowego. Eksperymenty przeprowadzono w warunkach zmiennej prędkości obrotowej, przy jednoczesnym utrzymaniu stałego obciążenia modelowego węzła tarcia UNMT. W tym samym zakresie prędkości obrotowych zastosowano dwa różne obciążenia układu trącego.

W pierwszym wariancie testowym zastosowano obciążenie 5 N, zbliżone do wartości zalecanej przez producenta zestawu UNMT. Drugie obciążenie dobrano na podstawie wyników wcześniejszych badań tribologicznych. Rozważano trzy obciążenia zastosowane w testach wykonywanych w ruchu posuwisto-zwrotnym na UNMT, tj. 50 N, 100 N oraz 150 N. Decyzja o ograniczeniu wyboru do tych wartości była dodatkowo uzasadniona faktem, że początkowe naciski jednostkowe w styku kula–płaszczyzna w UNMT były porównywalne z naciskami występującymi

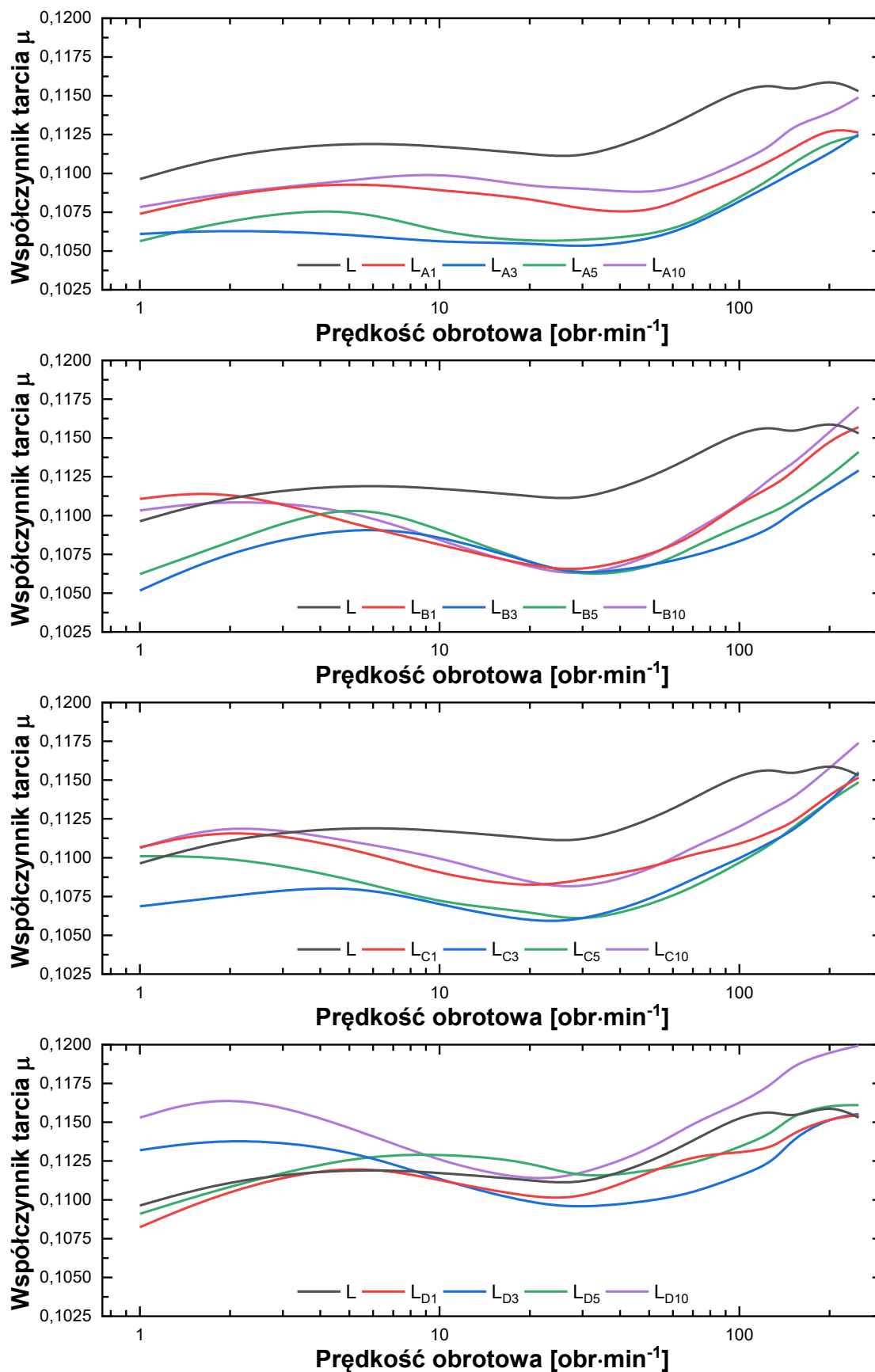
w modelowym węźle tarcia aparatu czterokulowego podczas oznaczania granicznego obciążenia zużycia G_{oz} , zgodnie ze sposobem przyjętym w tej pracy (punkt 4.2.3).

Spośród trzech rozważanych wariantów wybrano obciążenie 100 N. W oparciu o wyniki granicznego obciążenia zużycia G_{oz} , uzyskane dla smarów litowych i wapniowych z dodatkiem heksagonalnego azotku boru, stwierdzono, że najlepsze warunki działania cząstek smaru stałego występowały przy obciążeniu 980,66 N, gdzie odnotowano największe wartości tego parametru. Przy tym obciążeniu węzła tarcia aparatu czterokulowego początkowe naciski jednostkowe były zbliżone do tych w styku kula–płaszczyzna (UNMT) obciążonym siłą 100 N. Co więcej, analiza wyników badań prowadzonych w ruchu posuwisto-zwrotnym wykazała korzystne działanie smarów plastycznych z domieszką heksagonalnego azotku boru w warunkach takiego obciążenia.

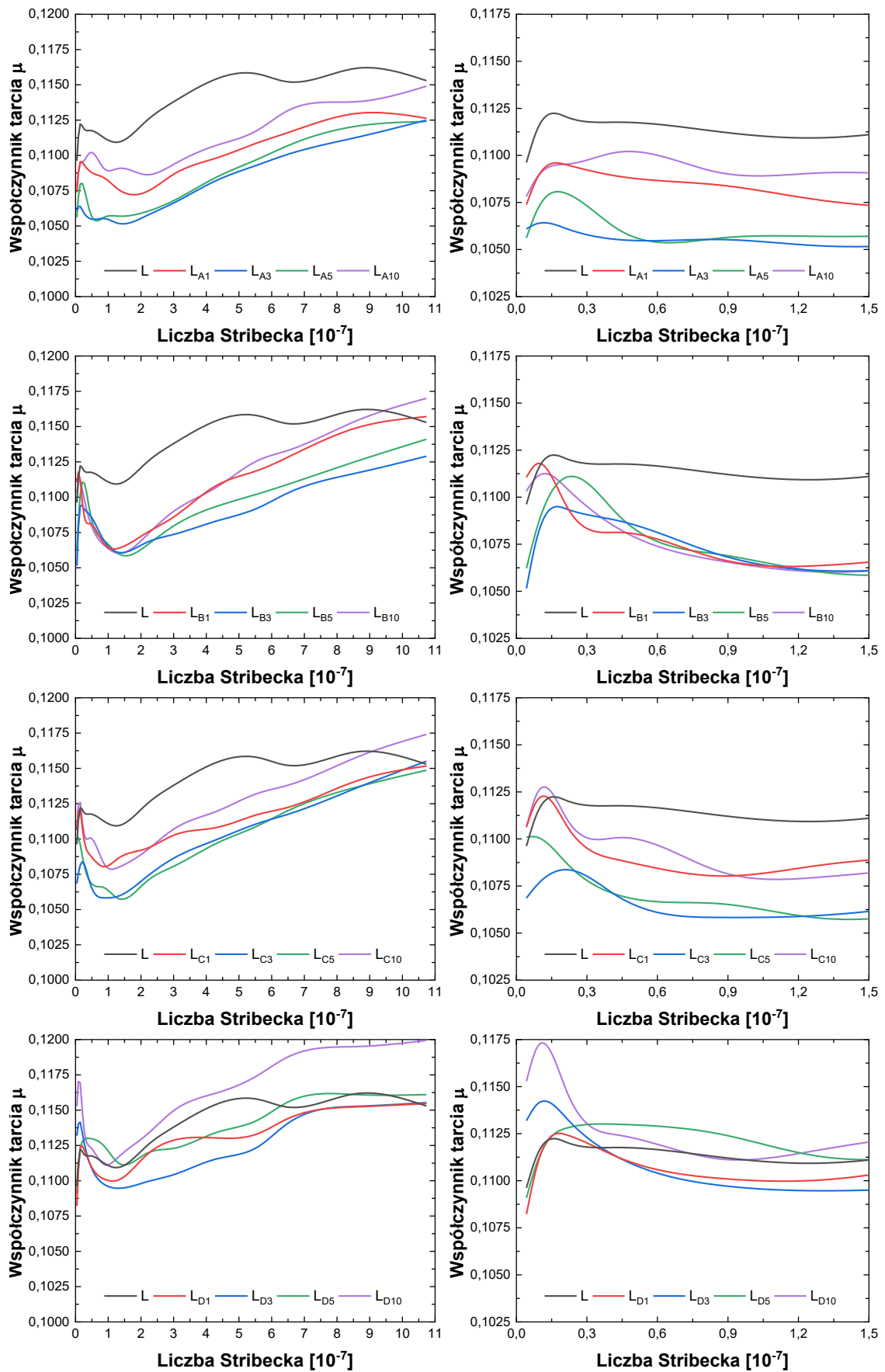
W ramach bieżącej analizy początkowo przeanalizowano wpływ dodatku h-BN na wartości współczynnika tarcia w funkcji prędkości obrotowej. Aby bardziej szczegółowo określić jego oddziaływanie na właściwości tribologiczne smarów plastycznych, współczynnik tarcia przedstawiono również jako funkcję liczby Stribecka. Taka analiza uwzględniała lepkość strukturalną bazowego smaru plastycznego, przez co pozwalała trafniej zinterpretować kształtowanie się procesu smarowania.

Na potrzeby sporządzenia charakterystyk Stribecka przyjęto wejściową lepkość strukturalną smaru bazowego, zmierzoną przy najmniejszej szybkości ścinania (1 s^{-1}) zadawanej w pomiarach reologicznych, których wyniki zamieszczono w punkcie 5.1.2. Dla smarów litowych taka lepkość wyniosła $441,08\text{ Pa}\cdot\text{s}$, dla smarów wapniowych $2957,50\text{ Pa}\cdot\text{s}$, natomiast dla smarów litowych zawierających dialkiloditiofosforan cynku i siarkowany izobutylen $368,15\text{ Pa}\cdot\text{s}$.

Na rysunku 5.35 przedstawiono zależności współczynnika tarcia od prędkości obrotowej dla smarów litowych testowanych przy obciążeniu 5 N. W celu zapewnienia odpowiedniej czytelności uzyskane dane zostały podzielone na cztery grupy, z których każda odnosi się do innego rodzaju heksagonalnego azotku boru. W każdej analizowanej serii wyników charakterystyki smarów zawierających domieszkę heksagonalnego azotku boru zostały zestawione z charakterystyką smaru bazowego, co umożliwiło ocenę wpływu dodatku na właściwości tribologiczne kompozycji. Charakterystyki Stribecka sporządzone dla smarów litowych przedstawiono na rysunku 5.36. Na oddzielnym wykresie przedstawiono fragment odpowiadający najmniejszemu liczbom Stribecka. Parametry opisujące każdą z charakterystyk, wyznaczone zgodnie z metodyką przedstawioną w punkcie 4.2.4, zestawiono w tabeli 5.31.



Rys. 5.35. Zależności współczynnika tarcia od prędkości obrotowej uzyskane dla smarów litowych (L) testowanych przy obciążeniu 5 N



Rys. 5.36. Charakterystyki Stribecka uzyskane dla smarów litowych (L) testowanych przy obciążeniu 5 N

Tabela 5.31. Parametry charakterystyk uzyskanych dla smarów litowych (5 N)

Smar plastyczny	Współczynnik tarcia					Średnica skaz zużycia [mm]	
	μ_{sr}	σ	μ_{min}	μ_{max}	A_{μ}	$d_{\text{kśr}}$	σ
L	0,1132	0,0007	0,1096	0,1162	0,0065	129,67	4,68
L _{A1}	0,1096	0,0005	0,1074	0,1130	0,0056	99,19	1,24
L _{A3}	0,1076	0,0004	0,1052	0,1125	0,0073	83,51	2,31
L _{A5}	0,1080	0,0008	0,1056	0,1124	0,0068	88,21	2,93
L _{A10}	0,1105	0,0009	0,1078	0,1149	0,0071	104,44	2,98
L _{B1}	0,1104	0,0002	0,1064	0,1157	0,0093	100,41	1,91
L _{B3}	0,1085	0,0002	0,1052	0,1129	0,0077	93,96	2,84
L _{B5}	0,1092	0,0002	0,1060	0,1141	0,0081	97,24	3,66
L _{B10}	0,1106	0,0003	0,1060	0,1170	0,0110	108,75	4,22
L _{C1}	0,1109	0,0006	0,1080	0,1152	0,0071	102,94	4,25
L _{C3}	0,1092	0,0005	0,1058	0,1155	0,0097	94,29	3,02
L _{C5}	0,1096	0,0006	0,1058	0,1149	0,0091	98,27	2,32
L _{C10}	0,1117	0,0005	0,1080	0,1174	0,0094	110,60	3,11
L _{D1}	0,1122	0,0005	0,1082	0,1155	0,0072	113,09	5,97
L _{D3}	0,1123	0,0007	0,1095	0,1155	0,0061	113,84	3,26
L _{D5}	0,1130	0,0009	0,1090	0,1179	0,0089	116,77	5,68
L _{D10}	0,1156	0,0008	0,1112	0,1199	0,0088	135,34	4,85

Trend zmian wartości współczynnika tarcia na krzywych uzyskanych dla smarów litowych zawierających heksagonalny azotek boru wykazywał zgodność z wykresem sporządzonym dla kompozycji bazowej. W zakresie prędkości poniżej 30 obr·min⁻¹ zarejestrowano najniższe wartości μ , co stanowiło cechę wspólną dla wszystkich smarów z tej grupy. Wartości te mieściły się w przedziale od 0,1052 do 0,1112. Wraz ze wzrostem prędkości powyżej 30 obr·min⁻¹ obserwowano tendencję do wzrostu współczynnika tarcia, którego maksymalne wartości, wynoszące od 0,1124 do 0,1199, odnotowano przy prędkości 200–250 obr·min⁻¹. Zmienność wartości współczynnika tarcia, określona amplitudą, nie przekraczała 0,0110. Średnice śladów zużycia w przypadku smarów litowych zawierały się w przedziale od 83,51 do 135,34 μm .

Podczas smarowania kompozycją bazową średnia wartość współczynnika tarcia wyniosła 0,1132, przy czym jego najniższa wartość (0,1096) wystąpiła przy prędkości 1 obr·min⁻¹, a najwyższa (0,1162) przy prędkości 200 obr·min⁻¹. Średnia średnica skaz zużycia powstałych na kuli stalowej wyniosła w przypadku tego smaru 129,67 μm . Wprowadzenie do kompozycji bazowej heksagonalnego azotku boru skutkowało poprawą właściwości przeciwtarciowych środka smarnego i było zależne od rodzaju oraz ilości cząstek h-BN.

Zastosowanie dodatku A doprowadziło do redukcji współczynnika tarcia we wszystkich punktach testowych w stosunku do smaru bazowego. Najniższa średnia

wartość współczynnika tarcia, równa 0,1076, została odnotowana dla smaru litowego L_{A3} , co stanowiło redukcję o około 5,0% w porównaniu do smaru bazowego. Amplituda wynosiła z kolei 0,0073. Minimalna wartość współczynnika tarcia (0,1052) została zarejestrowana przy prędkości $30 \text{ obr} \cdot \text{min}^{-1}$, natomiast maksymalna (0,1125) wystąpiła przy $250 \text{ obr} \cdot \text{min}^{-1}$. Obie te wartości były najmniejsze wśród smarów z omawianej grupy. Jednocześnie, ślad zużycia na kuli stalowej, powstały przy smarowaniu tą kompozycją, cechował się najmniejszą średnicą równą $83,51 \text{ } \mu\text{m}$. Dla pozostałych smarów litowych zawierających dodatek A uzyskano wyższe średnie wartości współczynnika tarcia w porównaniu do smaru L_{A3} . Największą taką wartość, równą 0,1105, odnotowano dla smaru L_{A10} .

Wartości średnie współczynnika tarcia dla smarów litowych zawierających dodatek B mieściły się w zakresie od 0,1085 do 0,1106, natomiast dla dodatku C od 0,1092 do 0,1117. Amplituda była porównywalna w przypadku obu tych dodatków i zawierała się w przedziale 0,0071–0,0110. Parametry opisujące charakterystyki uzyskane dla analizowanych dodatków były zatem zbliżone, co wyjaśniało podobne zmiany wartości współczynnika tarcia na krzywych sporządzonych dla tych typów h-BN. Najmniejsze opory tarcia w tych grupach kompozycji litowych odnotowano dla smarów L_{B3} i L_{C3} , a największe dla kompozycji L_{B10} i L_{C10} .

Wpływ cząstek h-BN pochodzących z próbki D na redukcję oporów tarcia był odmienny względem pozostałych modyfikatorów. Im wyższe było stężenie tego dodatku, tym wyższe były wartości współczynnika tarcia. Smar L_{D10} charakteryzował się więc największą wartością średniego współczynnika tarcia wynoszącą 0,1156. Był to jedyny przypadek, w którym wartość ta była większa niż odnotowana dla smaru bazowego. Jednocześnie wartość minimalna, która dla tego smaru wyniosła 0,1112, była najwyższa ze wszystkich, podobnie jak wartość maksymalna równa 0,1199. Identyczna sytuacja wystąpiła w przypadku śladu zużycia, który przy smarowaniu kompozycją L_{D10} miał największą średnicę ($135,34 \text{ } \mu\text{m}$).

Na charakterystykach Stribecka sporządzonych dla smarów litowych można było wyróżnić dwa obszary. W pierwszym z nich, ograniczonym z góry wartością L_{St} równą około $1,3 \cdot 10^{-7}$, dominującą rolę w procesie smarowania odgrywał zagęszczacz. To właśnie w tym zakresie odnotowano minimalne wartości współczynnika tarcia. Było to związane z dużą lepkością strukturalną smaru plastycznego, wynikającą z jego przestrzennej struktury utworzonej w procesie zagęszczania. Dzięki takiej strukturze, w zakresie najmniejszych prędkości obrotowych – odpowiadających najniższym liczbom

Stribecka – możliwe było wytworzenie filmu smarnego, ograniczającego bezpośredni kontakt powierzchni trących. Tę część charakterystyki Stribecka można określić jako obszar dominacji zagęszczacza. W trakcie testu tribologicznego prędkość obrotowa była sukcesywnie zmniejszana, co oznaczało, że wraz z upływem czasu rosła rola zagęszczacza w procesie smarowania. W miarę spadku prędkości malała intensywność ścinania, a struktura przestrzenna smaru plastycznego miała możliwość częściowej odbudowy. W rezultacie film smarny był w coraz większym stopniu utrzymywany dzięki zagęszczaczowi.

W tym kontekście wpływ cząstek h-BN miał charakter złożony. Z jednej strony ich pozytywne działanie mogło ujawniać się tylko wtedy, gdy zostały wcześniej skutecznie zaimplementowane do warstwy smarnej – przy wyższych prędkościach, kiedy przepływ smaru sprzyjał ich dystrybucji do strefy kontaktu. Z drugiej strony, w miarę jak narastała dominacja zagęszczacza, ograniczona mobilność cząstek oraz sztywność odbudowującej się struktury mogły ograniczać ich aktywne działanie. Oznaczało to, że skuteczność h-BN przy najniższych wartościach liczby Stribecka mogła być ograniczona, a w niektórych przypadkach mogły pojawiać się zaburzenia działania filmu smarnego, niekoniecznie zgodne z ogólnym trendem dla danego dodatku.

Wzrost liczby Stribecka powyżej $1,3 \cdot 10^{-7}$ wiązał się ze stopniowym wzrostem wartości współczynnika tarcia, co wskazywało na wyjście z obszaru dominacji zagęszczacza i przejście do smarowania elastohydrodynamicznego. Za przesłankę do identyfikacji tego reżimu można było uznać wzrost wartości współczynnika tarcia w środkowym zakresie liczby Stribecka oraz zmniejszenie efektywnej lepkości smaru w wyniku intensywniejszego ścinania. W takich warunkach wpływ struktury zagęszczacza był ograniczony, przez co smarowanie było realizowane przez film smarny, którego nośność była determinowana lepkością smaru i prędkością względnego przemieszczenia, a więc cechami typowymi dla smarowania elastohydrodynamicznego.

Warto w tym miejscu przypomnieć, że w analizie liczby Stribecka przyjęto jako jej podstawę stałą wartość lepkości strukturalnej, zmierzoną na reometrze przy najmniejszej szybkości ścinania. Takie podejście umożliwiło porównanie kompozycji w zakresie rodzaju smaru bazowego, ale nie odzwierciedlało zmian lepkości smaru zachodzących podczas testu. Opisany powyżej mechanizm obrazował przejście od warunków, w których dominującą rolę odgrywa struktura zagęszczacza, do reżimu, w którym kluczowe znaczenie miała zdolność smaru do utrzymania filmu smarnego

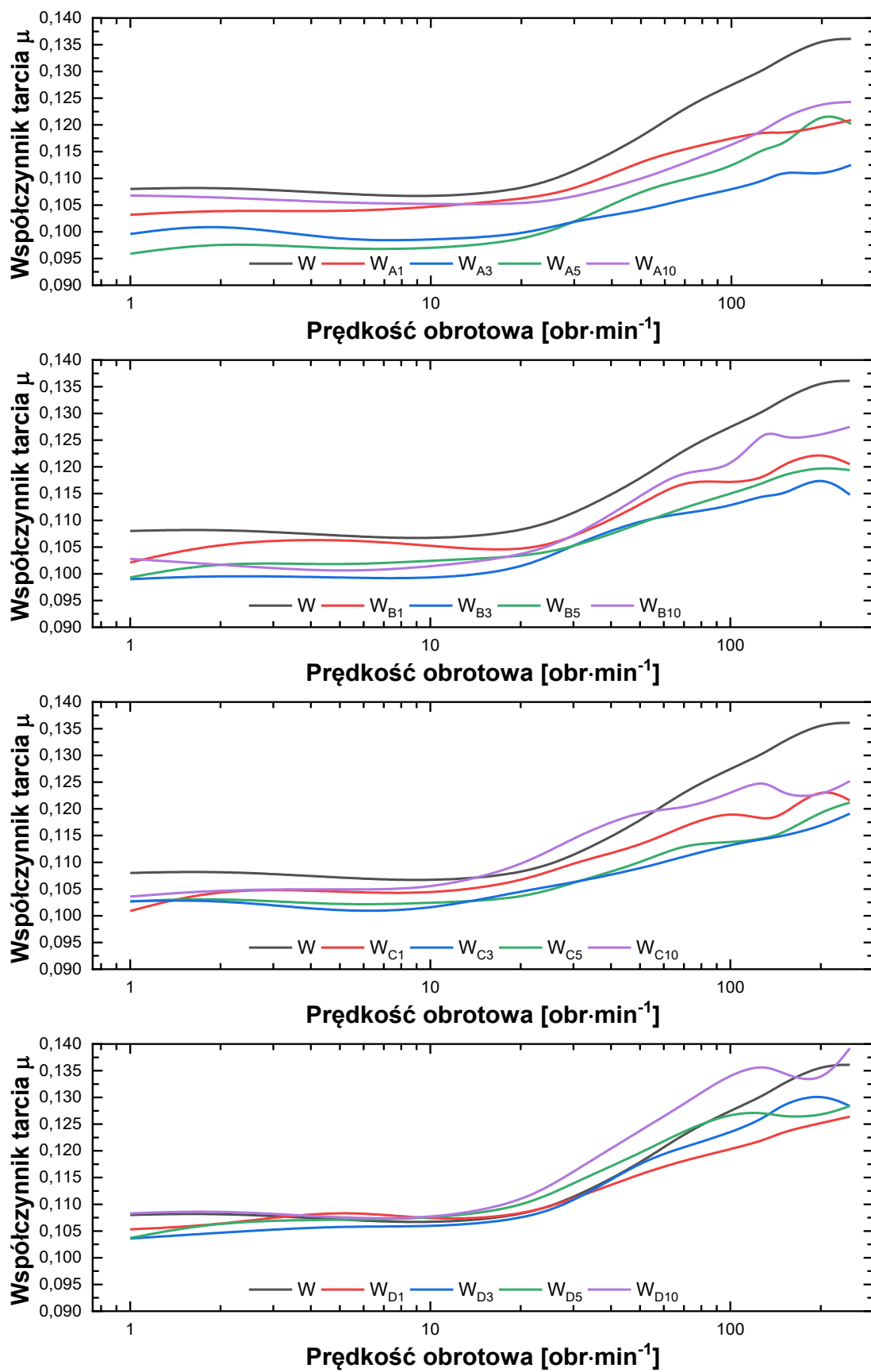
pomimo intensywnego ścinania. Szczególnie w tym kontekście istotną redukcję oporów tarcia spowodowało zastosowanie heksagonalnego azotku boru.

Najkorzystniejsze rezultaty odnotowano dla smarów litowych z dodatkiem A, cechującym się najmniejszą granulacją i największym udziałem frakcji nanocząstek (tabela 5.2), a przy tym rozwiniętą strukturą porowatą (tabela 5.3). Właściwości te umożliwiły ukształtowanie warstwy smarnej o działaniu przeciwciernym. Wpływ tego dodatku był jednak uwarunkowany jego stężeniem. Najmniejsze średnie opory tarcia odnotowano dla smaru L_{A3} , a największe dla smaru L_{A10} . Prowadziło to do wniosku, że zbyt duża liczba cząstek heksagonalnego azotku boru, w tym nanocząstek, zawartych w smarze mogła utrudniać jego przepływ do strefy tarcia, szczególnie poza obszarem dominacji zagęszcza, kiedy mobilność smaru nabierała większego znaczenia.

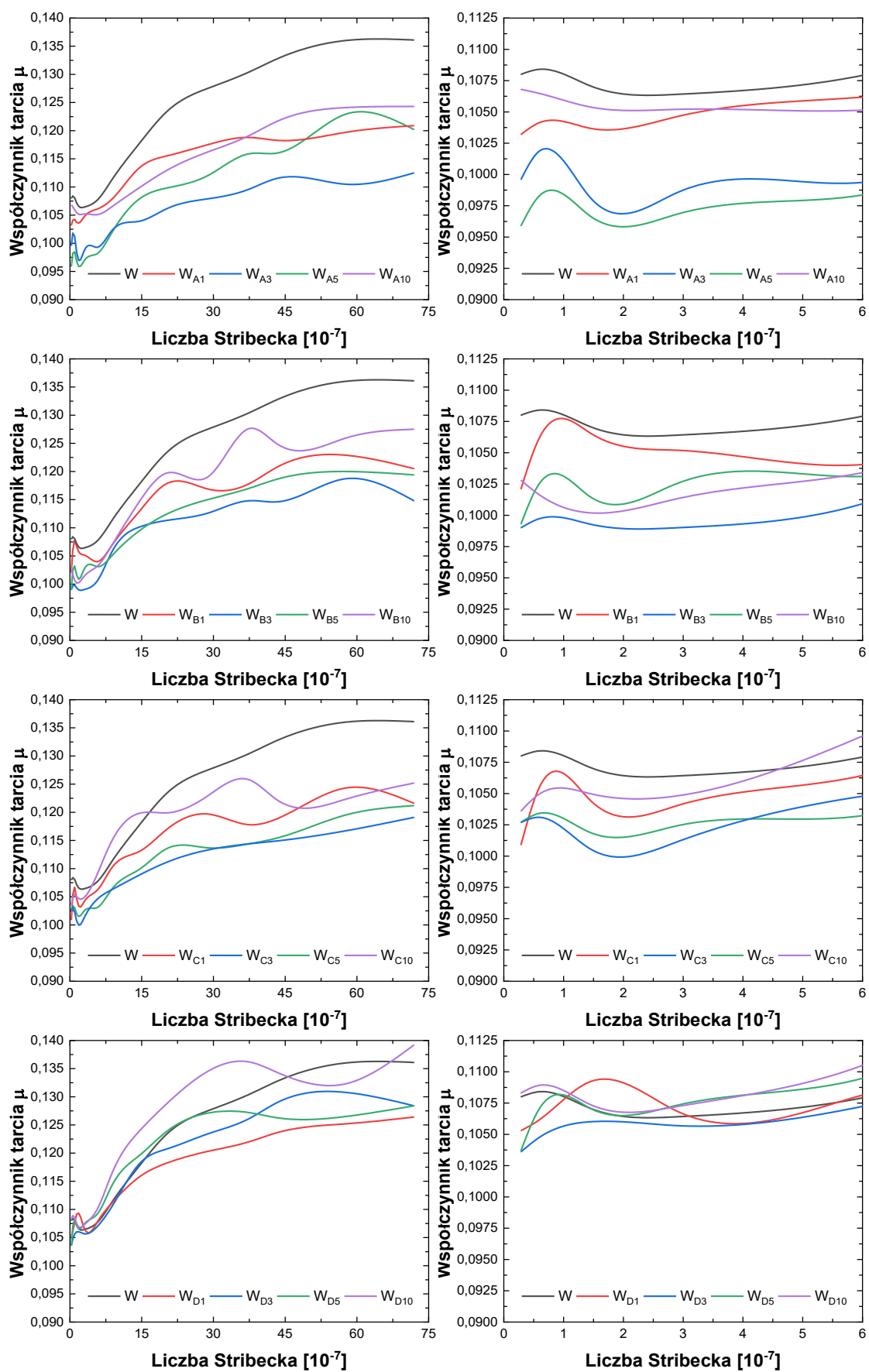
Podobne reguły dotyczące skuteczności stężeń odnosiły się do heksagonalnego azotku boru pochodzącego z próbek B i C. W ich przypadku zauważono zbliżony kształt charakterystyk Stribeck. Podobieństwo wartości uzyskanych dla smarów zawierających te dodatki można przypisać zbliżonej morfologii cząstek. Maksymalny rozmiar cząstek tych rodzajów h-BN nie przekraczał 440 nm, a udział frakcji nanocząstek był porównywalny. Niemniej jednak, nieznacznie mniejsza granulacja cząstek dodatku B (tabela 5.2) i bardziej rozbudowana struktura porowata tych cząstek (tabela 5.3) były powodem mniejszych średnich oporów tarcia uzyskanych dla smarów z domieszką dodatku B.

Najmniejsze korzyści przyniosło zastosowanie dodatku D. Takie cząstki, ze względu na swoje rozmiary (tabela 5.2), nie były w stanie efektywnie przedostawać się do strefy tarcia. Objawiało się to gorszymi właściwościami przeciwciernymi w całym zakresie prędkości względnego przemieszczenia – zwłaszcza w obszarze smarowania EHL, gdzie przepływ smaru mógł być ograniczany przez tak duże cząstki.

Wartości współczynnika tarcia w funkcji prędkości obrotowej uzyskane przy obciążeniu 5 N dla smarów wapniowych przedstawiono na rysunku 5.37. Charakterystyki Stribecka zamieszczono z kolei na rysunku 5.38. Parametry opisujące sporządzone krzywe zestawiono w tabeli 5.32.



Rys. 5.37. Zależności współczynnika tarcia od prędkości obrotowej uzyskane dla smarów wapniowych (W) testowanych przy obciążeniu 5 N



Rys. 5.38. Charakterystyki Stribecka uzyskane dla smarów wapniowych (W) testowanych przy obciążeniu 5 N

Tabela 5.32. Parametry charakterystyk uzyskanych dla smarów wapniowych (5 N)

Smar plastyczny	Współczynnik tarcia					Średnica skazy zużycia [mm]	
	$\mu_{\text{śr}}$	σ	μ_{min}	μ_{max}	A_{μ}	$d_{\text{kśr}}$	σ
W	0,1194	0,0001	0,1064	0,1361	0,0297	172,35	6,96
W _{A1}	0,1118	0,0007	0,1032	0,1209	0,0177	117,96	4,00
W _{A3}	0,1048	0,0018	0,0982	0,1125	0,0143	103,51	5,05
W _{A5}	0,1071	0,0005	0,0959	0,1229	0,0270	106,41	3,47
W _{A10}	0,1126	0,0007	0,1051	0,1243	0,0192	124,66	3,25
W _{B1}	0,1123	0,0017	0,1021	0,1229	0,0208	121,07	5,88
W _{B3}	0,1077	0,0012	0,0990	0,1187	0,0197	111,92	3,24
W _{B5}	0,1096	0,0006	0,0993	0,1200	0,0207	115,34	4,22
W _{B10}	0,1132	0,0009	0,1002	0,1276	0,0274	126,95	2,67
W _{C1}	0,1125	0,0009	0,1009	0,1243	0,0234	123,76	6,18
W _{C3}	0,1090	0,0007	0,1006	0,1191	0,0185	113,86	2,94
W _{C5}	0,1098	0,0017	0,1019	0,1212	0,0193	116,06	2,10
W _{C10}	0,1151	0,0001	0,1036	0,1258	0,0222	134,38	3,57
W _{D1}	0,1152	0,0003	0,1053	0,1264	0,0211	138,08	4,82
W _{D3}	0,1164	0,0016	0,1036	0,1308	0,0272	140,20	7,17
W _{D5}	0,1174	0,0020	0,1037	0,1284	0,0247	155,79	4,55
W _{D10}	0,1221	0,0017	0,1072	0,1392	0,0320	180,54	5,66

Krzywe uzyskane dla smarów wapniowych różniły się od tych opracowanych dla smarów litowych. Kluczową zmianą była amplituda wartości współczynnika tarcia, która w przypadku równoważnych kompozycji wapniowych była około 1,9–4,5 razy wyższa. Wartości maksymalne odnotowane dla smarów na bazie mydeł wapniowych były dla tożsamyh kompozycji zazwyczaj wyższe niż w przypadku smarów litowych, jednak wartości minimalne, odnotowane przy niższych prędkościach obrotowych, były zwykle mniejsze. Obserwacje te wskazywały na zależność wartości współczynnika tarcia od rodzaju smaru bazowego oraz jego właściwości reologicznych, związanych z oddziaływaniem naprężenia ścinającego. Czynniki te miały zapewne wpływ także na wymiar śladu zużycia, który dla smarów wapniowych mieścił się w przedziale od 103,51 do 180,54 μm . Był tym samym większy niż w grupie smarów litowych.

Kształt krzywych uzyskanych dla smarów wapniowych był zbliżony, niezależnie od kompozycji. Przy prędkości mniejszej niż 20 obr·min⁻¹ odnotowano najniższe wartości współczynnika tarcia, które mieściły się w przedziale od 0,0959 do 0,1072. Następnie, wraz ze wzrostem prędkości obrotowej, obserwowano wzrost wartości współczynnika tarcia. Maksymalne wartości tego parametru, wynoszące od 0,1125 do 0,1392, uzyskano przy prędkościach obrotowych z zakresu 130–250 obr·min⁻¹.

Zastosowanie kompozycji bazowej skutkowało osiągnięciem średniej wartości współczynnika tarcia wynoszącej 0,1194, przy czym jego minimalną wartość (0,1064)

odnotowano przy prędkości $10 \text{ obr} \cdot \text{min}^{-1}$, a maksymalną (0,1361) przy prędkości $250 \text{ obr} \cdot \text{min}^{-1}$. Średnica śladu zużycia na kuli wynosiła z kolei $172,35 \text{ } \mu\text{m}$. Dodanie do smaru wapniowego heksagonalnego azotku boru doprowadziło do redukcji oporów tarcia w całym zakresie testowym, co przejawiało się niższą średnią wartością współczynnika tarcia. Skutkowało także zmniejszeniem śladu zużycia zaobserwowanego na przeciwpróbce.

Smarowanie kompozycjami zawierającymi dodatek A okazało się bardziej korzystne niż w przypadku pozostałych rodzajów heksagonalnego azotku boru. Najniższą średnią wartość współczynnika tarcia, wynoszącą 0,1048, uzyskano dla smaru W_{A3} , co stanowiło redukcję o 12,2% względem smaru bazowego. Smar ten charakteryzował się także najmniejszą amplitudą współczynnika tarcia równą 0,0143. Minimalna jego wartość (0,0982) została odnotowana przy prędkości $5 \text{ obr} \cdot \text{min}^{-1}$, natomiast maksymalna wartość (0,1125) wystąpiła przy prędkości $250 \text{ obr} \cdot \text{min}^{-1}$. Ponadto dla tego smaru odnotowano najmniejszy wymiar śladu zużycia ($103,51 \text{ } \mu\text{m}$).

Zbliżony kształt charakterystyk uzyskano dla smarów wapniowych zawierających dodatki B i C. Potwierdziła to analiza parametrów opisujących sporządzone krzywe. W przypadku pierwszego z wymienionych rodzajów heksagonalnego azotku boru, średnie wartości współczynnika tarcia mieściły się w przedziale od 0,1077 do 0,1132, natomiast dla drugiego zakres ten wynosił od 0,1090 do 0,1151. Zmienność współczynnika tarcia, wyrażona przez amplitudę, była również porównywalna. W przypadku dodatku B wartość amplitudy mieściła się w zakresie od 0,0197 do 0,0274, natomiast dla dodatku C wynosiła od 0,0185 do 0,0234. Najmniejsze opory tarcia w całym cyklu testowym odnotowano dla smarów zawierających dodatki B i C w stężeniu 3%, a następnie 5%. Natomiast w przypadku stężeń wynoszących 1% oraz 10%, uzyskane rezultaty były mniej korzystne. Było to zgodne z obserwacjami dotyczącymi ilości h-BN poczynionymi dla dodatku A. Charakterystyki sporządzone dla smarów W_{B10} oraz W_{C10} wykazywały nieliczne nieregularne zmiany współczynnika tarcia, np. wzrost oporów tarcia przy zmianie prędkości ze 100 na $130 \text{ obr} \cdot \text{min}^{-1}$ w przypadku smaru W_{B10} . Fakt ten skłaniał do wniosku, że nadmiar cząstek zaburzał warunki smarowania.

Omówione dotychczas dodatki wykazały większą redukcję oporów tarcia niż heksagonalny azotek boru pochodzący z próbki D. Właściwości przeciwtarciowe smarów wapniowych z domieszką tego dodatku były tym lepsze, im mniejsze było jego stężenie. W przypadku smaru W_{D10} odnotowano większe wartości wszystkich ocenianych parametrów opisujących analizowane charakterystyki w odniesieniu do próbki bazowej,

tj. $\mu_{\text{sr}} = 0,1221$, $\mu_{\text{min}} = 0,1072$, $\mu_{\text{max}} = 0,1392$, $A_{\mu} = 0,0320$, a także większą wartość $d_{\text{k\acute{s}r}} = 180,54 \mu\text{m}$.

Podobnie jak w przypadku smarów litowych, także wśród kompozycji wapniowych początek charakterystyk Stribecka wskazywał na dominację zagęszczacza w procesie smarowania. W zakresie liczb Stribecka mniejszych od około $5,8 \cdot 10^{-7}$ odnotowano najmniejsze wartości współczynnika tarcia dla smarów wapniowych. Co więcej, były one mniejsze niż wartości μ_{min} osiągnięte w przypadku smarów litowych. Świadczyło to o tym, że przy niskich prędkościach obrotowych i relatywnie małym obciążeniu smar wapniowy mógł tworzyć grubszą warstwę smarną, lepiej separującą powierzchnie cierne, co było wynikiem jego wyższej lepkości strukturalnej. Obszar dominacji zagęszczacza w przypadku smarów wapniowych sięgał większych liczb Stribecka (do około $5,8 \cdot 10^{-7}$) niż w przypadku smarów litowych (do około $1,3 \cdot 10^{-7}$), co wynikało bezpośrednio z jego większej lepkości strukturalnej.

W obszarze dominacji zagęszczacza zauważalny był wpływ heksagonalnego azotku boru. Możliwe, że cząstki h-BN, wprowadzone do warstwy smarnej we wcześniejszych fazach testu, wspomagały utrzymanie małego współczynnika tarcia także przy małych prędkościach, choć ich działanie mogło być ograniczane przez odbudowę złożonej struktury smaru plastycznego. Podobnie jak w przypadku smarów litowych, wprowadzało to pewne zaburzenia w końcowej fazie testu.

Wzrost wartości liczby Stribecka powyżej $5,8 \cdot 10^{-7}$ wiązał się ze zmianą warunków smarowania i przejściem do reżimu elastohydrodynamicznego. Towarzyszył mu wzrost wartości współczynnika tarcia, który był bardziej wyraźny niż w grupie kompozycji litowych. Potwierdziły to większe wartości amplitudy współczynnika tarcia oraz wyższe wartości maksymalne uzyskane dla smarów wapniowych. Zjawisko to wskazywało na mniejszą zdolność tych smarów do adaptacji w dynamicznych warunkach smarowania – szczególnie w warunkach małego obciążenia, gdzie oddziaływanie mechaniczne było niewystarczające, by zmniejszyć lepkość strukturalną do poziomu umożliwiającego sprawny przepływ smaru w strefie kontaktu. Było to zbieżne z obserwacjami z analizy wyników badań wykonanych w ruchu posuwisto-zwrotnym, według których efektywne smarowanie kompozycjami wapniowymi, szczególnie w warunkach dużych częstotliwości, wymagało odpowiednio dużego oddziaływania mechanicznego (punkt 5.2.1).

W takich warunkach szczególne znaczenie miało dodanie do smaru wapniowego heksagonalnego azotku boru. Jego wpływ był widoczny zwłaszcza w zakresie wyższych

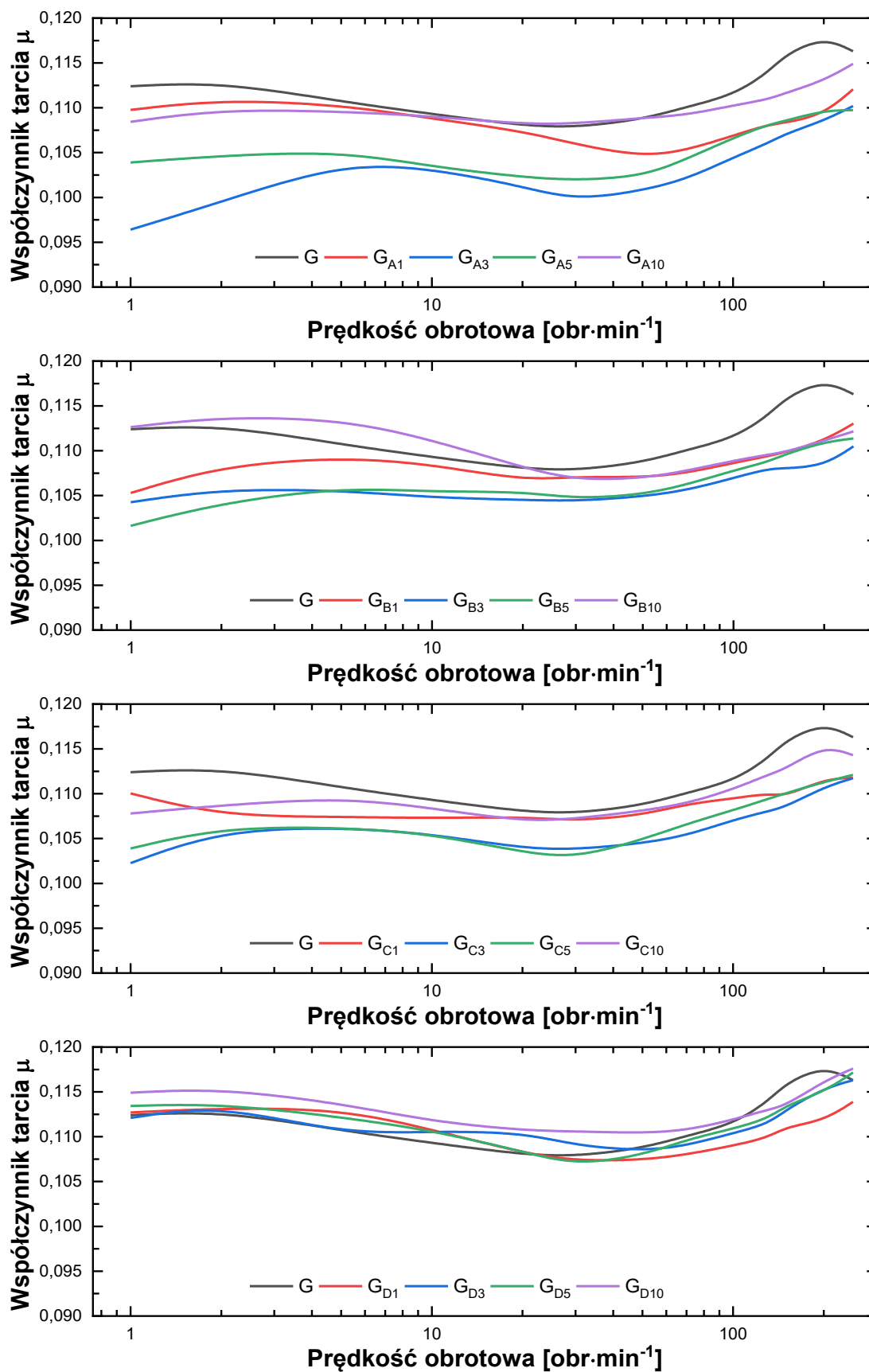
wartości liczby Stribecka, przy których cząstki stałe wspomagały stabilizację filmu smarnego, kompensując w pewnym stopniu ograniczenia wynikające z dużej lepkości strukturalnej kompozycji bazowej.

Szczególnie korzystne okazało się zastosowanie dodatku A. Było to związane z najmniejszym rozmiarem cząstek oraz największym udziałem frakcji nanocząstek, co sprzyjało ich aktywnemu udziałowi w strefie tarcia i skutecznemu wsparciu procesu smarowania. Najbardziej korzystne okazało się zastosowanie kompozycji L_{A3} , która w całym zakresie badania wykazała najmniejszą średnią wartość współczynnika tarcia.

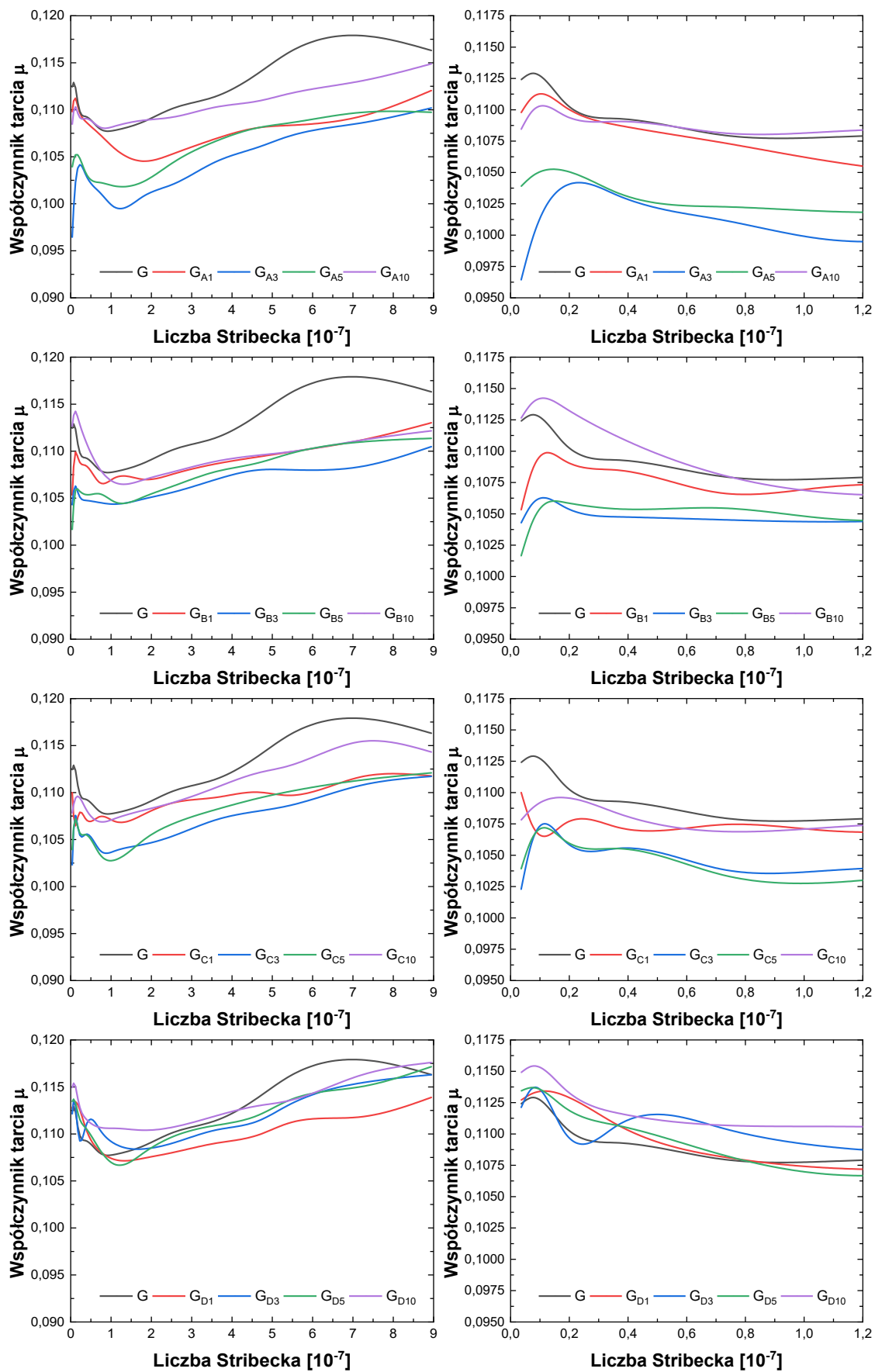
Podobne efekty w zakresie stężenia h-BN zaobserwowano także w przypadku dodatków B i C, których skuteczność była nieco niższa, lecz nadal wyraźnie widoczna. Dla wszystkich tych trzech dodatków, zawierających populację nanocząstek (tabela 5.2) zastosowanie stężenia 10% prowadziło do pogorszenia właściwości tribologicznych. Duża zawartość cząstek h-BN mogła zaburzać strukturę filmu smarnego, co prowadziło do zwiększenia oporów tarcia i zaburzeń smarowania, szczególnie w zakresie wyższych wartości liczby Stribecka. Z powodu większej lepkości smaru wapniowego było to bardziej wyraźne niż w przypadku smarów litowych.

Odmienny efekt odnotowano natomiast dla dodatku D, który zawierał wyłącznie cząstki o rozmiarach mikrometrycznych (tabela 5.2). Z uwagi na większy rozmiar, cząstki te miały ograniczoną zdolność do przenikania do mikroobszarów kontaktu oraz tworzenia stabilnej warstwy smarnej. Niezależnie od zastosowanego stężenia, smary z tym dodatkiem osiągały wyższe średnie wartości współczynnika tarcia w stosunku do kompozycji zawierających inne rodzaje h-BN, a ich efektywność dodatkowo malała wraz ze wzrostem stężenia dodatku.

Na rysunku 5.39 przedstawiono zależności współczynnika w funkcji prędkości obrotowej uzyskane przy obciążeniu 5 N dla smarów litowych zawierających dialkyloditiofosforan cynku oraz siarkowany izobutylen, natomiast na rysunku 5.40 charakterystyki Stribecka. Wartości parametrów określonych w oparciu o sporządzone krzywe zamieszczono w tabeli 5.33.



Rys. 5.39. Zależności współczynnika tarcia od prędkości obrotowej uzyskane dla smarów litowych (G) testowanych przy obciążeniu 5 N



Rys. 5.40. Charakterystyki Stribecka uzyskane dla smarów litowych (G) testowanych przy obciążeniu 5 N

Tabela 5.33. Parametry charakterystyk uzyskanych dla smarów litowych z dodatkami (5 N)

Smar plastyczny	Współczynnik tarcia					Średnica skazy zużycia [mm]	
	$\mu_{\text{śr}}$	σ	μ_{min}	μ_{max}	A_{μ}	$d_{\text{kśr}}$	σ
G	0,1121	0,0003	0,1078	0,1179	0,0101	114,35	5,70
G _{A1}	0,1083	0,0002	0,1045	0,1121	0,0076	89,64	3,20
G _{A3}	0,1033	0,0008	0,0964	0,1102	0,0138	75,41	1,37
G _{A5}	0,1054	0,0013	0,1019	0,1097	0,0078	80,65	3,84
G _{A10}	0,1101	0,0008	0,1082	0,1149	0,0067	95,01	3,88
G _{B1}	0,1086	0,0010	0,1053	0,1130	0,0077	92,63	6,68
G _{B3}	0,1063	0,0002	0,1043	0,1105	0,0062	83,00	3,92
G _{B5}	0,1067	0,0004	0,1016	0,1114	0,0098	87,41	2,67
G _{B10}	0,1102	0,0002	0,1067	0,1138	0,0071	96,79	2,50
G _{C1}	0,1089	0,0005	0,1070	0,1118	0,0048	93,31	3,16
G _{C3}	0,1064	0,0003	0,1023	0,1117	0,0094	86,51	2,76
G _{C5}	0,1070	0,0006	0,1028	0,1121	0,0093	88,75	4,23
G _{C10}	0,1103	0,0009	0,1069	0,1154	0,0085	98,04	2,06
G _{D1}	0,1105	0,0004	0,1073	0,1139	0,0066	101,26	1,07
G _{D3}	0,1115	0,0013	0,1084	0,1163	0,0079	104,11	4,24
G _{D5}	0,1116	0,0006	0,1068	0,1172	0,0104	110,78	3,97
G _{D10}	0,1131	0,0004	0,1104	0,1176	0,0072	120,44	3,93

Charakterystyki tarcia uzyskane dla smarów litowych zawierających, oprócz dialkiloditiofosforanu cynku i siarkowanego izobutyleny, także heksagonalny azotek boru wykazały kształt zbliżony do kompozycji bazowej. Minimalne wartości współczynnika tarcia, wynoszące od 0,0964 do 0,1104, odnotowano dla prędkości nieprzekraczających 50 obr·min⁻¹. Wraz ze wzrostem prędkości obrotowej zauważono tendencję do zwiększania wartości współczynnika tarcia lub ich względnej stabilizacji. Wartości maksymalne, mieszczące się w przedziale od 0,1097 do 0,1176, występowały przy prędkości 200 lub 250 obr·min⁻¹. Zmiany wartości współczynnika tarcia, określane przez amplitudę, mieściły się w przedziale od 0,0062 do 0,0104.

Przytoczone dane wskazywały, że właściwości przeciwtarciowe smarów litowych uległy poprawie dzięki obecności dialkiloditiofosforanu cynku oraz siarkowanego izobutyleny. Potwierdziły to niższe wartości średniego współczynnika tarcia, które wynosiły od 0,1033 do 0,1131, podczas gdy w przypadku smarów litowych bez tych dodatków zakres ten był nieco wyższy – od 0,1076 do 0,1156.

Minimalne wartości współczynnika tarcia dla smarów z dodatkami mieściły się w przedziale od 0,0964 do 0,1104, natomiast dla smarów bez dodatków – od 0,1052 do 0,1112. Różnice odnotowano również w wartościach maksymalnych, które dla kompozycji z domieszką wspomnianych powyżej związków wynosiły od 0,1097 do 0,1176, a bez tej domieszki od 0,1124 do 0,1199. Pomimo tych odmienności amplitudy

współczynnika tarcia dla obu grup smarów były zbliżone – w przypadku próbek z dodatkami wynosiły od 0,0048 do 0,0104, a dla smarów bez dodatków mieściły się w przedziale od 0,0056 do 0,0110. Podczas smarowania kompozycjami litowymi zawierającymi dodatki odnotowano także mniejsze średnice śladu zużycia, mieszczące się w zakresie od 75,41 do 120,44 μm .

Wartość średniego współczynnika tarcia uzyskana dla bazowego smaru litowego zawierającego dialkiloditiofosforan cynku oraz siarkowany izobutylen była najniższa wśród wszystkich kompozycji bazowych i wynosiła 0,1121. Minimalna wartość współczynnika tarcia dla tego smaru bazowego wyniosła 0,1078, a maksymalna 0,1179. Skutkowało to amplitudą wynoszącą 0,0101. Ślad zużycia kuli stalowej wykazał średnią średnicę na poziomie 114,35 μm . Zastosowanie h-BN zazwyczaj obniżało wartość współczynnika tarcia, przy czym efekt ten zależał od rodzaju i ilości heksagonalnego azotku boru.

W zakresie rodzaju h-BN najkorzystniejsze z perspektywy oporów tarcia okazało się zastosowanie dodatku A. Najmniejszą wartość uśrednionego współczynnika tarcia uzyskano dla smaru G_{A3} i wynosiła ona 0,1033, co stanowiło wartość mniejszą o 7,9% w porównaniu do kompozycji bazowej. Minimalna wartość współczynnika tarcia, wynosząca 0,0964, została odnotowana przy prędkości 1 obr·min⁻¹, natomiast maksymalna wartość, równa 0,1102, wystąpiła przy prędkości 250 obr·min⁻¹. Amplituda dla tego smaru wynosiła 0,0138 i była największa spośród wszystkich badanych smarów. Było to spowodowane przede wszystkim bardzo małą wartością μ_{min} . Średnica śladu zużycia przy smarowaniu kompozycją G_{A3} wyniosła 75,41 μm . Zastosowanie większych stężeń dodatku A, jak i mniejszej jego ilości, skutkowało wzrostem średnich wartości współczynnika tarcia, jednak nadal były one mniejsze niż dla smarów zawierających pozostałe rodzaje h-BN w tym samych stężeniach. Najmniej korzystne okazało się zastosowanie tego rodzaju h-BN w ilości 10%, co wskazywało na problem nadmiaru cząstek o niewielkich rozmiarach i ich możliwej aglomeracji.

Dla dodatku B wartości średniego współczynnika tarcia wynosiły od 0,1063 do 0,1102, podczas gdy dla dodatku C mieściły się w przedziale od 0,1064 do 0,1103. Reguła dotycząca skuteczności poszczególnych stężeń, zauważona dla dodatku A, miała zastosowanie także w przypadku dodatków B i C. Najmniejsze wartości uśrednionego współczynnika tarcia odnotowano dla smarów zawierających te dodatki w ilości 3%, a największe dla 10%.

Wykorzystanie dodatku D skutkowało większymi oporami tarcia niż w przypadku pozostałych rodzajów h-BN. Wartości μ_{sr} dla tych smarów wzrastały wraz ze stężeniem h-BN. Największą wartość uśrednionego współczynnika tarcia (0,1131) uzyskano dla smaru G_{A10}. Był to jedyny przypadek, w którym wartość ta była większa niż uzyskana dla kompozycji bazowej. Minimalna wartość współczynnika tarcia dla tego smaru wynosiła 0,1104, a maksymalna 0,1176. Przy smarowaniu wspomnianą kompozycją odnotowano także większą średnicę śladu zużycia niż w przypadku smaru bazowego, która wyniosła 120,44 μm .

Charakterystyki Stribecka sporządzone dla smarów litowych zawierających dialkiloditiofosforan cynku i siarkowany izobutylen wykazały istotne różnice w porównaniu ze smarami litowymi bez tych dodatków. Mimo że amplituda wartości współczynnika tarcia w obu grupach była zbliżona, zauważono wyraźne obniżenie wartości współczynnika tarcia w całym zakresie testowym. Różnice te nie wynikały w głównej mierze z właściwości reologicznych – obie kompozycje bazowe smary litowe miały relatywnie zbliżoną lepkość w szerokim zakresie szybkości ścinania (1-100 s^{-1}) – lecz z aktywnego działania związków wprowadzonych do smaru.

Już w obszarze dominacji zagęszczacza, odpowiadającym wartościom liczby Stribecka poniżej $1,1 \cdot 10^{-7}$, zaobserwowano najniższe wartości współczynnika tarcia. Warto podkreślić, że mimo dominującego wpływu zagęszczacza na charakter smarowania w tym zakresie, efekty działania ZDDP i SIB były wyraźnie widoczne. Wskazywało to na zdolność tych związków do tworzenia odpornych warstw przeciwciernych na powierzchniach trących, nawet w warunkach ograniczonego przepływu smaru. Z tego powodu wartości μ_{min} uzyskane w tej grupie smarów były niższe niż dla analogicznych smarów litowych bez dodatków.

Po przekroczeniu liczby Stribecka wynoszącej około $1,1 \cdot 10^{-7}$ następował wzrost wartości współczynnika tarcia, świadczący o przejściu do reżimu smarowania elastohydrodynamicznego. W odróżnieniu od smarów litowych bez dodatków, maksymalne wartości współczynnika tarcia były jednak niższe, co również można było przypisać działaniu ZDDP i SIB, które zachowały swoje właściwości ochronne w warunkach większego ścinania. Takie charakterystyki potwierdzały, że działanie obu dodatków miało miejsce również przy wyższych prędkościach i tym samym wyższych wartościach liczby Stribecka.

Zastosowanie heksagonalnego azotku boru dodatkowo wzmacniało korzystne działanie ZDDP i SIB. Cząstki h-BN wspomagały stabilizację filmu smarnego,

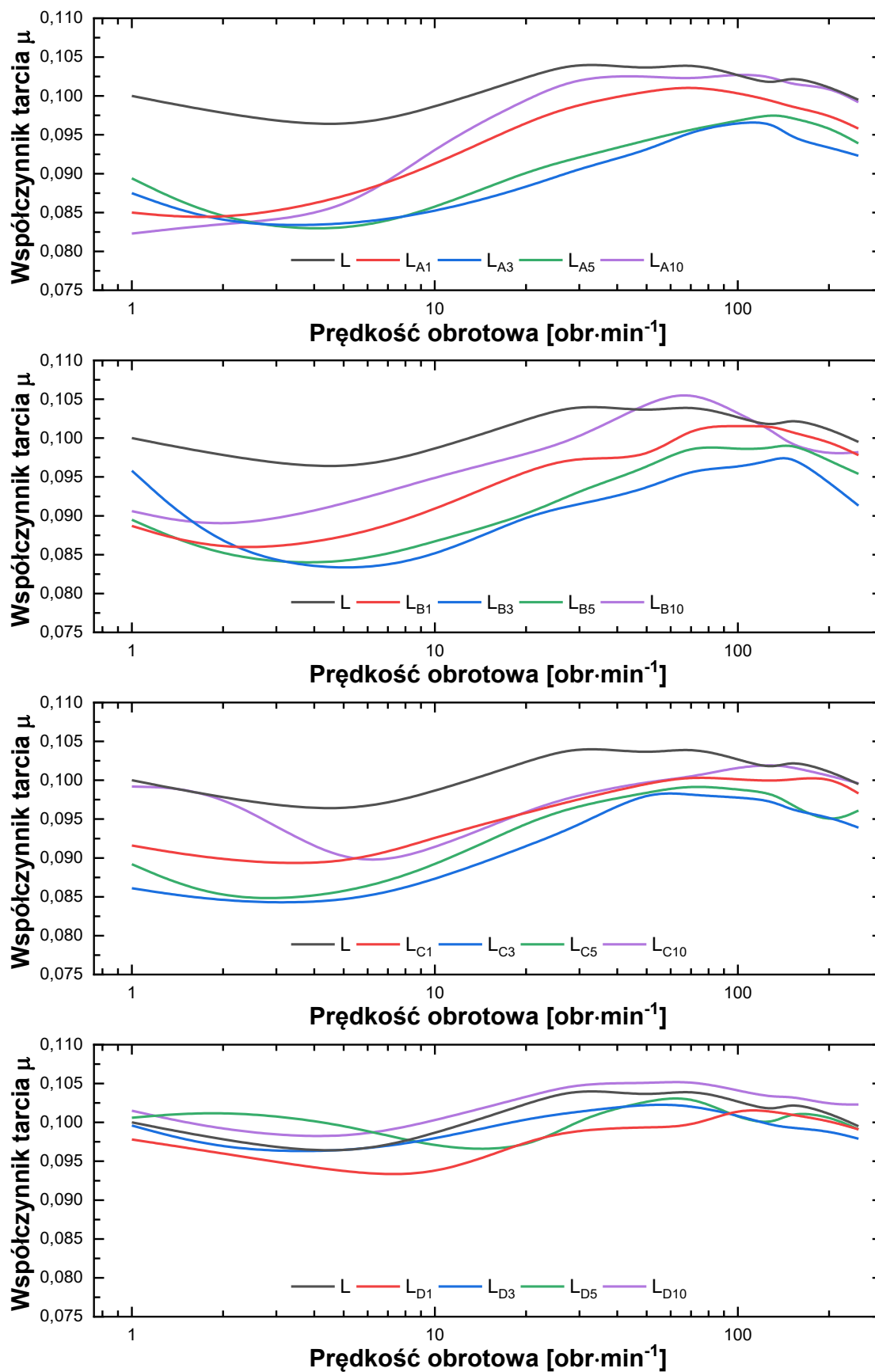
szczególnie w reżimie elastohydrodynamicznym, przy wzmożonym przepływie smaru. Efekt ten był obserwowany w całym zakresie liczby Stribecka, co potwierdzało korzystne współdziałanie wszystkich trzech dodatków wprowadzonych do smaru litowego. Niemniej jednak, efektywność działania heksagonalnego azotku boru była bezpośrednio związana zarówno z rozmiarem cząstek, jak i ze stężeniem w smarze plastycznym.

Najkorzystniejsze właściwości tribologiczne odnotowano dla smarów zawierających dodatek A. Cząstki tego rodzaju h-BN, o średnim rozmiarze 130 nm i rozwiniętej strukturze porowatej mogły uczestniczyć w procesie smarowania zarówno w obszarze dominacji zagęszczacza, jak i w warunkach elastohydrodynamicznych. Ich niewielki rozmiar sprzyjał lepszej dystrybucji w strefie kontaktu, co zapewniało trwałość filmu smarnego przy cyklicznych zmianach prędkości obrotowej.

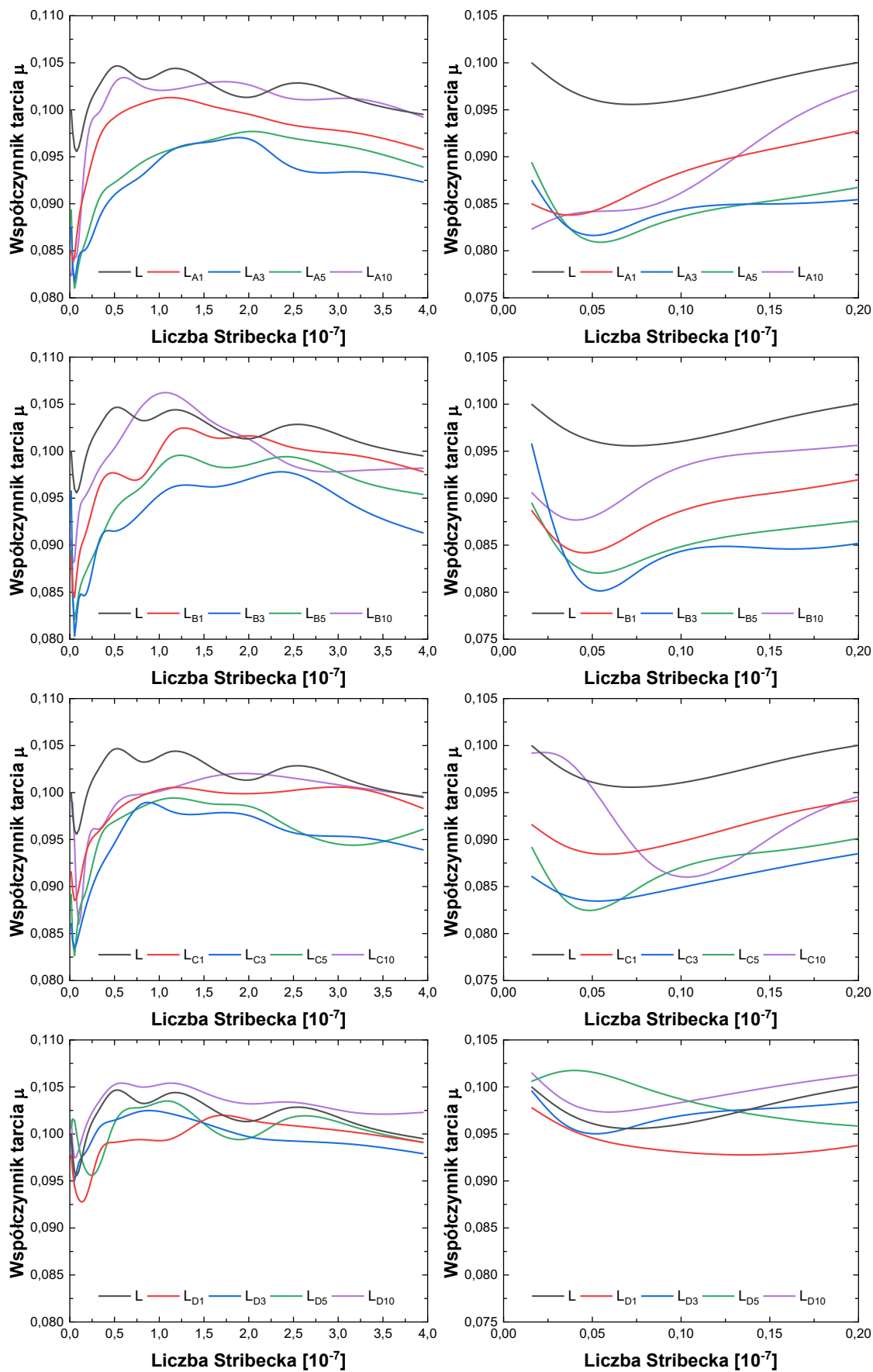
Dodatki B i C, o nieco większej granulacji niż dodatek A (tabela 5.2), również wykazały korzystne działanie. Podobieństwo morfologii cząstek oraz zbliżony udział frakcji nanocząstek pozwoliły na osiągnięcie porównywalnych efektów redukcji tarcia dla smarów zawierających te rodzaje h-BN. Wraz ze wzrostem zawartości tych dodatków do 10% obserwowano pogorszenie właściwości tribologicznych, najprawdopodobniej na skutek nadmiernego zagęszczenia warstwy smarnej cząstkami stałymi, zaburzającymi jej spójność. Podobny efekt dotyczył dodatku A użytego w ilości 10%.

W przypadku dodatku D, zawierającego cząstki o średnim rozmiarze 6985 nm, wzrost stężenia h-BN prowadził do pogorszenia właściwości przeciwtarciowych kompozycji. Zastosowanie tego dodatku przynosiło mniejsze korzyści niż pozostałych. Tak duże cząstki h-BN miały ograniczoną zdolność do efektywnego przenikania i równomiernego rozkładania się w obszarze tarcia, szczególnie w warunkach intensywnego ścinania charakterystycznego dla reżimu elastohydrodynamicznego. W rezultacie nie były one w stanie utworzyć stabilnej warstwy smarnej. Co więcej, ich obecność mogła zaburzać przepływ smaru, co przekładało się na wzrost oporów tarcia, nawet pomimo obecności w smarze dialkyloditiofosforanu cynku i siarkowanego izobutyleny.

W drugiej części badań przeprowadzonych w ruchu obrotowym na UNMT zastosowano obciążenie 100 N, utrzymując ten sam zakres prędkości obrotowych. Zależności współczynnika tarcia od prędkości obrotowej uzyskane przy obciążeniu 100 N dla smarów litowych zostały przedstawione na rysunku 5.41. Sporządzone dla tych smarów charakterystyki Stribecka zamieszczono na rysunku 5.42. Szczegółowe wartości parametrów opisujących te charakterystyki zestawiono się w tabeli 5.34.



Rys. 5.41. Zależności współczynnika tarcia od prędkości obrotowej uzyskane dla smarów litowych (L) testowanych przy obciążeniu 100 N



Rys. 5.42. Charakterystyki Stribecka uzyskane dla smarów litowych (L) testowanych przy obciążeniu 100 N

Tabela 5.34. Parametry charakterystyk uzyskanych dla smarów litowych (100 N)

Smar plastyczny	Współczynnik tarcia					Średnica skazy zużycia [mm]	
	μ_{sr}	σ	μ_{min}	μ_{max}	A_{μ}	$d_{k\acute{s}r}$	σ
L	0,1010	0,0003	0,0956	0,1045	0,0089	363,63	8,13
L _{A1}	0,0951	0,0004	0,0839	0,1013	0,0174	303,14	3,35
L _{A3}	0,0908	0,0005	0,0833	0,0967	0,0134	274,54	6,48
L _{A5}	0,0919	0,0000	0,0823	0,0977	0,0154	282,81	3,99
L _{A10}	0,0968	0,0006	0,0823	0,1029	0,0206	319,27	2,88
L _{B1}	0,0958	0,0003	0,0852	0,1016	0,0164	308,33	3,96
L _{B3}	0,0920	0,0001	0,0826	0,0978	0,0152	288,95	3,31
L _{B5}	0,0932	0,0007	0,0835	0,0994	0,0159	296,34	7,64
L _{B10}	0,0979	0,0017	0,0881	0,1062	0,0181	324,63	4,90
L _{C1}	0,0966	0,0003	0,0889	0,1005	0,0116	310,35	5,55
L _{C3}	0,0927	0,0007	0,0841	0,0987	0,0146	294,13	5,45
L _{C5}	0,0939	0,0005	0,0842	0,0994	0,0152	298,43	3,94
L _{C10}	0,0983	0,0005	0,0881	0,1020	0,0139	326,97	4,85
L _{D1}	0,0984	0,0014	0,0929	0,1018	0,0089	335,74	5,72
L _{D3}	0,0994	0,0024	0,0961	0,1024	0,0063	343,40	6,65
L _{D5}	0,1003	0,0001	0,0963	0,1035	0,0072	358,91	6,73
L _{D10}	0,1025	0,0015	0,0977	0,1054	0,0077	373,60	7,43

Podobnie jak w przypadku obciążenia 5 N, zależności uzyskane dla smarów litowych wykazały zbliżony kształt, niezależnie od kompozycji. W zakresie prędkości obrotowych 1–10 obr·min⁻¹ współczynnik tarcia niemal we wszystkich przypadkach przyjmował najniższe wartości, mieszające się w przedziale od 0,0823 do 0,0977. Wzrost prędkości obrotowej prowadził do zwiększenia współczynnika tarcia, którego maksymalne wartości (0,0967–0,1054) osiągnęto na ogół przy prędkościach wynoszących od 30 do 150 obr·min⁻¹. Po przekroczeniu wspomnianych prędkości współczynnik tarcia stabilizował się, osiągając zbliżone lub nieco mniejsze wartości. Średnia średnica śladu zużycia dla kompozycji z tej grupy zawierała się w przedziale od 274,54 do 373,60 μm.

Wartość średniego współczynnika tarcia podczas smarowania bazowym smarem litowym wyniosła 0,1010. Amplituda była równa z kolei 0,0089, co było związane z wartością minimalną (0,0956) odnotowaną przy prędkości 5 obr·min⁻¹ i maksymalną (0,1045) zarejestrowaną przy 30 obr·min⁻¹. Średnica śladu zużycia na kuli wyniosła 363,63 μm, co było wartością niemal trzykrotnie większą niż przy obciążeniu 5 N.

Najniższe opory tarcia, wyrażone wartością μ_{sr} równą 0,0908, odnotowano dla smaru L_{A3}. Względem smaru bazowego stanowiło to redukcję o 10,1%. Najniższą wartość współczynnika tarcia (0,0833) w przypadku tej kompozycji odnotowano przy prędkości 2 obr·min⁻¹, natomiast najwyższą (0,0967) przy 130 obr·min⁻¹. Ślad zużycia powstały na przeciwpróbce miał średnicę 274,54 μm. Zastosowanie pozostałych stężeń

dotatku A skutkowało osiągnięciem większych średnich wartości współczynnika tarcia, a także większej amplitudy. Było to spowodowane głównie zwiększeniem wartości $\mu_{\max}$ w odniesieniu do smaru L_{A3} , ponieważ wartości $\mu_{\min}$ nie zmieniały się znacząco w zakresie stężenia tego rodzaju h-BN. Największą średnią wartość współczynnika tarcia oraz największą jego wartość maksymalną odnotowano dla smaru L_{A10} .

Podobne tendencje w zakresie stężenia h-BN, jak w przypadku dodatku A, stwierdzono dla dodatków B oraz C. Ich zastosowanie w ilości 3% skutkowało najmniejszymi średnimi wartościami współczynnika tarcia, wynoszącymi 0,0920 dla smaru L_{B3} i 0,0927 dla smaru L_{C3} . Skutkowało także uzyskaniem najmniejszych wartości $\mu_{\min}$ wynoszących dla tych smarów odpowiednio 0,0826 i 0,0841 oraz najmniejszych wartości $\mu_{\max}$ wynoszących kolejno 0,0978 oraz 0,0987. Nieco mniej efektywne okazało się wprowadzenie do smarów litowych 5% domieszki obu tych dodatków. Jeszcze mniejszą skuteczność wykazało zastosowanie pozostałych stężeń, zwłaszcza 10%.

Najwyższa średnia wartość współczynnika tarcia, wynosząca 0,1025, wystąpiła dla smaru L_{D10} . Był to jedyny przypadek, w którym średnia wartość współczynnika tarcia była większa niż w przypadku bazowego smaru litowego. Analogiczna sytuacja wystąpiła w kontekście średnicy śladu zużycia, która dla wspomnianego smaru wyniosła 373,60 μm . Zastosowanie mniejszych stężeń dodatku D skutkowało redukcją średnich oporów tarcia względem smaru bazowego, aczkolwiek w mniejszym zakresie niż w przypadku pozostałych dodatków. Zmiany wartości współczynnika tarcia, określone przez amplitudę, dla smarów zawierających dodatek D wynosiły od 0,0063 do 0,0089. Były zatem mniejsze niż odnotowane dla pozostałych kompozycji z domieszką h-BN i jednocześnie najbardziej zbliżone do amplitudy smaru bazowego (0,0089). W przypadku tych próbek, inaczej niż wśród smarów zawierających pozostałe dodatki, nie doszło do obniżenia wartości współczynnika tarcia po zmniejszeniu prędkości obrotowej, zwykle poniżej 50 obr·min⁻¹. Wskazywało to na mniej efektywne działanie przeciwtarciowe cząstek heksagonalnego azotku boru pochodzących z dodatku D.

Charakterystyki Stribecka uzyskane dla smarów litowych przy obciążeniu 100 N różniły się istotnie od tych odnotowanych przy niższym obciążeniu (5 N). Różnice te wynikały przede wszystkim z większego oddziaływania mechanicznego na smar, co prowadziło do obniżenia jego lepkości strukturalnej. Jednocześnie, ze względu na definicję liczby Stribeck, wyższe obciążenie skutkowało niższymi wartościami L_{St} .

Wartości $\mu_{\min}$ zostały odnotowane dla liczb Stribecka mniejszych niż $0,2 \cdot 10^{-7}$, a $\mu_{\max}$ w zakresie od około $0,4 \cdot 10^{-7}$ do $2,4 \cdot 10^{-7}$. W porównaniu do smarów testowanych

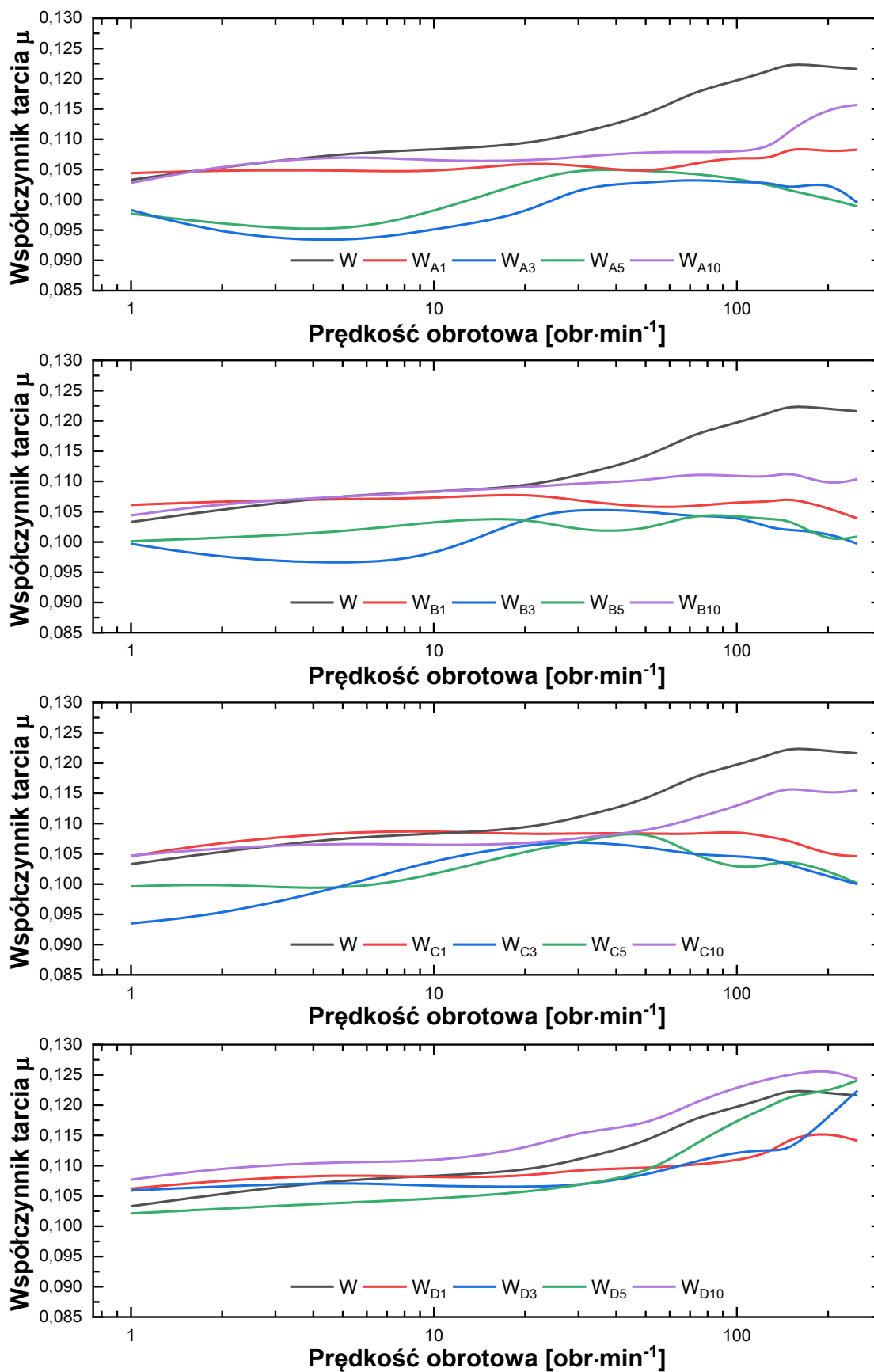
przy obciążeniu 5 N, zakres dominacji zagęszczacza był bardziej ograniczony. Działo się tak, ponieważ większe obciążenie intensyfikowało mechaniczne oddziaływanie na smar, co z kolei prowadziło do obniżenia jego efektywnej lepkości. W rezultacie, smarowanie w większym zakresie odbywało się w reżimie EHL.

Pomimo silnego oddziaływania mechanicznego, przy bardzo niskich prędkościach – a więc przy najmniejszych wartościach liczby Stribecka – nadal obserwowano obniżenie współczynnika tarcia. Mogło to świadczyć o tym, że struktura zagęszczacza wciąż była zdolna do utrzymania filmu smarnego przy małych prędkościach obrotowych. Co istotne, amplituda zmian współczynnika tarcia była większa niż w przypadku obciążenia 5 N. Sugerowało to bardziej dynamiczne przejście między reżimami smarowania, związane z większymi naciskami występującymi w strefie styku elementów układu ciernego.

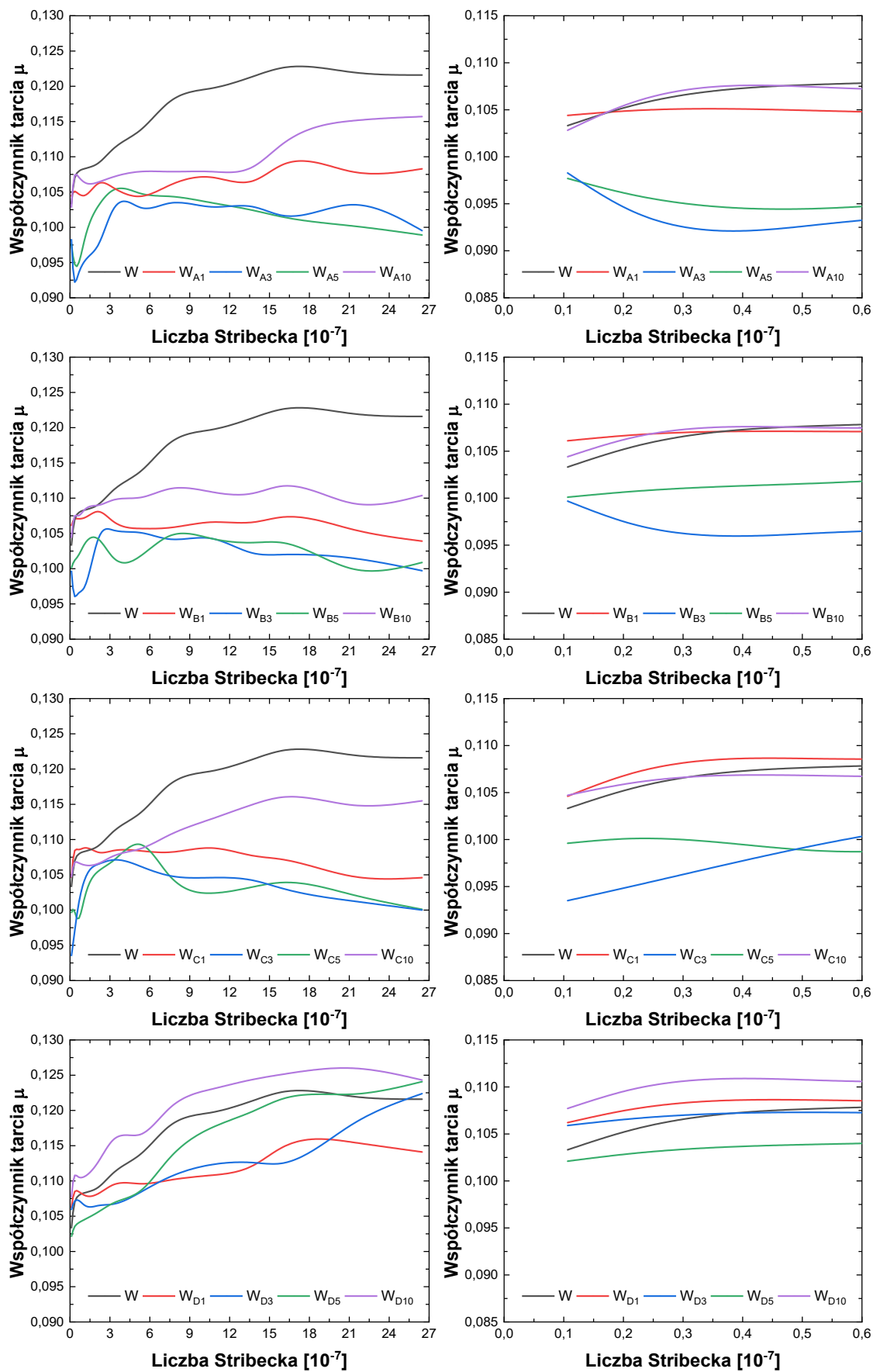
Wprowadzenie heksagonalnego azotku boru do smaru litowego przynosiło istotne korzyści, także w warunkach większego obciążenia układu trącego. Działanie dodatku było najbardziej widoczne w zakresie wyższych liczb Stribecka, czyli w reżimie elastohydrodynamicznym. W tym zakresie odpowiednio dobrane cząstki h-BN mogły wraz ze smarem przepływać do mikroobszarów tarcia i wzmacniać działanie przeciwcierne warstw smarnych.

Najlepsze efekty redukcji oporów tarcia w całym zakresie testowym odnotowano dla dodatku A, cechującego się najmniejszą granulacją (tabela 5.2). Wśród tych kompozycji najmniejsze średnie wartości współczynnika tarcia osiągnięto dla smarów L_{A3} i L_{A5} . Podobny, choć nieco słabszy efekt zaobserwowano dla dodatków B i C. Przy zawartości 10% tych rodzajów h-BN, podobnie jak przy obciążeniu 5 N, zaobserwowano pogorszenie właściwości tribologicznych smaru litowego, co można było wiązać z nadmierną koncentracją cząstek, prowadzącą do zaburzeń struktury filmu smarnego oraz ograniczenia jego płynności. Objawiało się to także znaczącymi zaburzeniami filmu smarnego przy najmniejszych wartościach liczby Stribecka, kiedy to odbudowa struktury smaru była zaburzana przez nadmiar cząstek. Taki niekorzystny efekt dotyczył także zdecydowanie największych cząstek (tabela 5.2) pochodzących z próbki D. Skuteczność tego rodzaju h-BN malała wraz ze wzrostem jego stężenia.

Zmiany wartości współczynnika tarcia w funkcji prędkości obrotowej dla smarów wapniowych testowanych przy obciążeniu 100 N przedstawiono na rysunku 5.43, a charakterystyki Stribecka na rysunku 5.44. Parametry opisujące te charakterystyki zamieszczono w tabeli 5.35.



Rys. 5.43. Zależności współczynnika tarcia od prędkości obrotowej uzyskane dla smarów wapniowych (W) testowanych przy obciążeniu 100 N



Rys. 5.44. Charakterystyki Stribecka uzyskane dla smarów wapniowych (W) testowanych przy obciążeniu 100 N

Tabela 5.35. Parametry charakterystyk uzyskanych dla smarów wapniowych (100 N)

Smar plastyczny	Współczynnik tarcia					Średnica skaz zużycia [mm]	
	μ_{sr}	σ	μ_{min}	μ_{max}	A_{μ}	$d_{k\bar{s}r}$	σ
W	0,1141	0,0011	0,1033	0,1226	0,0193	432,02	3,55
W _{A1}	0,1061	0,0008	0,1044	0,1088	0,0044	375,03	3,18
W _{A3}	0,0998	0,0005	0,0928	0,1034	0,0106	347,42	4,42
W _{A5}	0,1008	0,0005	0,0945	0,1052	0,0107	356,88	3,65
W _{A10}	0,1085	0,0006	0,1028	0,1157	0,0129	392,02	4,54
W _{B1}	0,1064	0,0009	0,1039	0,1081	0,0042	379,43	3,55
W _{B3}	0,1015	0,0005	0,0963	0,1055	0,0092	361,59	6,06
W _{B5}	0,1023	0,0003	0,1000	0,1046	0,0046	368,64	4,47
W _{B10}	0,1092	0,0001	0,1044	0,1117	0,0073	395,24	3,55
W _{C1}	0,1070	0,0006	0,1046	0,1088	0,0042	381,68	6,30
W _{C3}	0,1023	0,0003	0,0935	0,1071	0,0136	364,06	2,92
W _{C5}	0,1030	0,0005	0,0988	0,1093	0,0105	370,88	7,69
W _{C10}	0,1101	0,0007	0,1047	0,1160	0,0113	400,75	1,76
W _{D1}	0,1104	0,0004	0,1062	0,1155	0,0093	406,99	4,44
W _{D3}	0,1105	0,0005	0,1059	0,1224	0,0165	415,90	5,16
W _{D5}	0,1118	0,0006	0,1021	0,1241	0,0220	429,48	2,69
W _{D10}	0,1175	0,0014	0,1077	0,1260	0,0183	435,22	8,89

Wartości współczynnika tarcia uzyskane dla smarów wapniowych przy obciążeniu 100 N, podobnie jak w poprzednio analizowanych przypadkach, zmieniały się w zależności od prędkości obrotowej. Minimalne wartości współczynnika tarcia wynosiły od 0,0928 do 0,1077. Dla większości tych smarów wartości te osiągnęto, gdy prędkość obrotowa mieściła się w zakresie od 1 do 5 obr·min⁻¹. Wraz ze wzrostem prędkości obrotowej wartości współczynnika tarcia zwiększały się. Maksymalne wartości tego parametru, równe 0,1034–0,1260, wystąpiły przy różnych prędkościach obrotowych w zakresie od 20 do 250 obr·min⁻¹. Wynikało to z faktu, że dla większości smarów wapniowych wartości współczynnika tarcia w tym zakresie były względnie stabilne, w związku z czym różnice pomiędzy wartościami uzyskanymi w kolejnych punktach testu były niewielkie. Potwierdziły to wartości A_{μ} , które dla smarów zawierających dodatki A, B oraz C mieściły się w zakresie od 0,044 do 0,0136. Większe amplitudy odnotowano w przypadku smaru bazowego oraz smarów zawierających dodatek D. Wynosiły one od 0,093 do 0,0220. Średnice śladów zużycia, zawierające się między 347,42 a 435,22 μm, także były uwarunkowane składnikami smaru plastycznego.

Wartość parametru μ_{sr} dla bazowego smaru wapniowego wynosiła 0,1141. Minimalna wartość współczynnika tarcia była równa 0,1033, natomiast maksymalna 0,1226. Pierwszą z wymienionych wartości odnotowano przy 1 obr·min⁻¹, z kolei drugą

przy 150 obr·min⁻¹. Wobec tego, amplituda wyniosła 0,0193. Średnica śladu zużycia odnotowana dla smaru bazowego była równa 432,02 μm.

Najlepsze właściwości przeciwtarciowe uzyskano podczas smarowania kompozycjami zawierającymi dodatek A. Spośród nich najbardziej efektywne okazało się zastosowanie stężenia 3%. Średnia wartość współczynnika tarcia uzyskana dla smaru wapniowego W_{A3} wyniosła 0,0998, co oznaczało redukcję o 12,5% w stosunku do próbki bazowej. Wartości parametrów $\mu_{\min}$ oraz $\mu_{\max}$ były równe odpowiednio 0,0928 oraz 0,1034, a amplituda współczynnika tarcia wyniosła 0,0106. Ślad zużycia charakteryzował się średnicą 347,42 μm. Podobnie jak przy obciążeniu 5 N, kolejnym pod względem efektywności smarowania był smar wapniowy W_{A5}. Także w warunkach zwiększonego obciążenia węzła tarcia stężenia 1% i 10% okazały się mniej skuteczne niż pozostałe. Największe średnie opory tarcia odnotowano dla smaru W_{A10}.

Zastosowanie heksagonalnego azotku boru pochodzącego z próbek B oraz C skutkowało osiągnięciem zbliżonych wartości średniego współczynnika tarcia. Dla pierwszego z wymienionych dodatków wartości te wynosiły od 0,1015 do 0,1092, natomiast w przypadku drugiego od 0,1023 do 0,1101. Najlepsze właściwości przeciwtarciowe osiągnięto podczas smarowania kompozycjami zawierającymi 3% tych rodzajów h-BN. Reguła dotycząca efektywności stężeń była podobna jak w przypadku smarów zawierających dodatek A – najmniej zasadne było użycie 10% h-BN.

Smary wapniowe z domieszką dodatku D wykazały większe wartości μ_{sr} niż smary zawierające pozostałe rodzaje h-BN. Wartości te zwiększały się wraz ze stężeniem dodatku D, dlatego największą wartość μ_{sr} , która wyniosła 0,1175, osiągnięto dla smaru W_{D10}. Dla tej kompozycji odnotowano także najwyższe wartości $\mu_{\min}$ oraz $\mu_{\max}$, wynoszące odpowiednio 0,1077 oraz 0,1260. Zarówno one, jak i wspomniana wartość średnia, były większe niż wartości uzyskane dla smaru bazowego. Ta sama tendencja dotyczyła średnicy śladu zużycia, która dla smaru W_{D10} wyniosła 435,22 μm.

W porównaniu do wyników uzyskanych przy mniejszym obciążeniu (5 N), charakterystyki Stribeck dla smarów wapniowych testowanych przy 100 N wykazały znaczące różnice dotyczące procesu smarowania. Jedną z najważniejszych obserwacji była niższa amplituda współczynnika tarcia, związana przede wszystkim z istotnym ograniczeniem wartości maksymalnych współczynnika tarcia względem testów przy obciążeniu 5 N. Była to zatem odwrotna sytuacja niż w przypadku kompozycji litowych, dla których większe amplitudy osiągnięto przy obciążeniu 100 N. Decydujący wpływ w tym zakresie miała lepkość strukturalna smaru bazowego.

Minimalne wartości współczynnika tarcia odnotowano dla liczb Stribecka mniejszych niż $0,6 \cdot 10^{-7}$, co oznaczało, że najniższe opory tarcia występowały przy niskich prędkościach i dużej lepkości smaru plastycznego. Następnie obserwowano systematyczny wzrost współczynnika tarcia, co odpowiadało przejściu do reżimu EHL. Wartości $\mu_{\max}$ osiągnięto w zakresie L_{St} od $1,0 \cdot 10^{-7}$ do $26,5 \cdot 10^{-7}$.

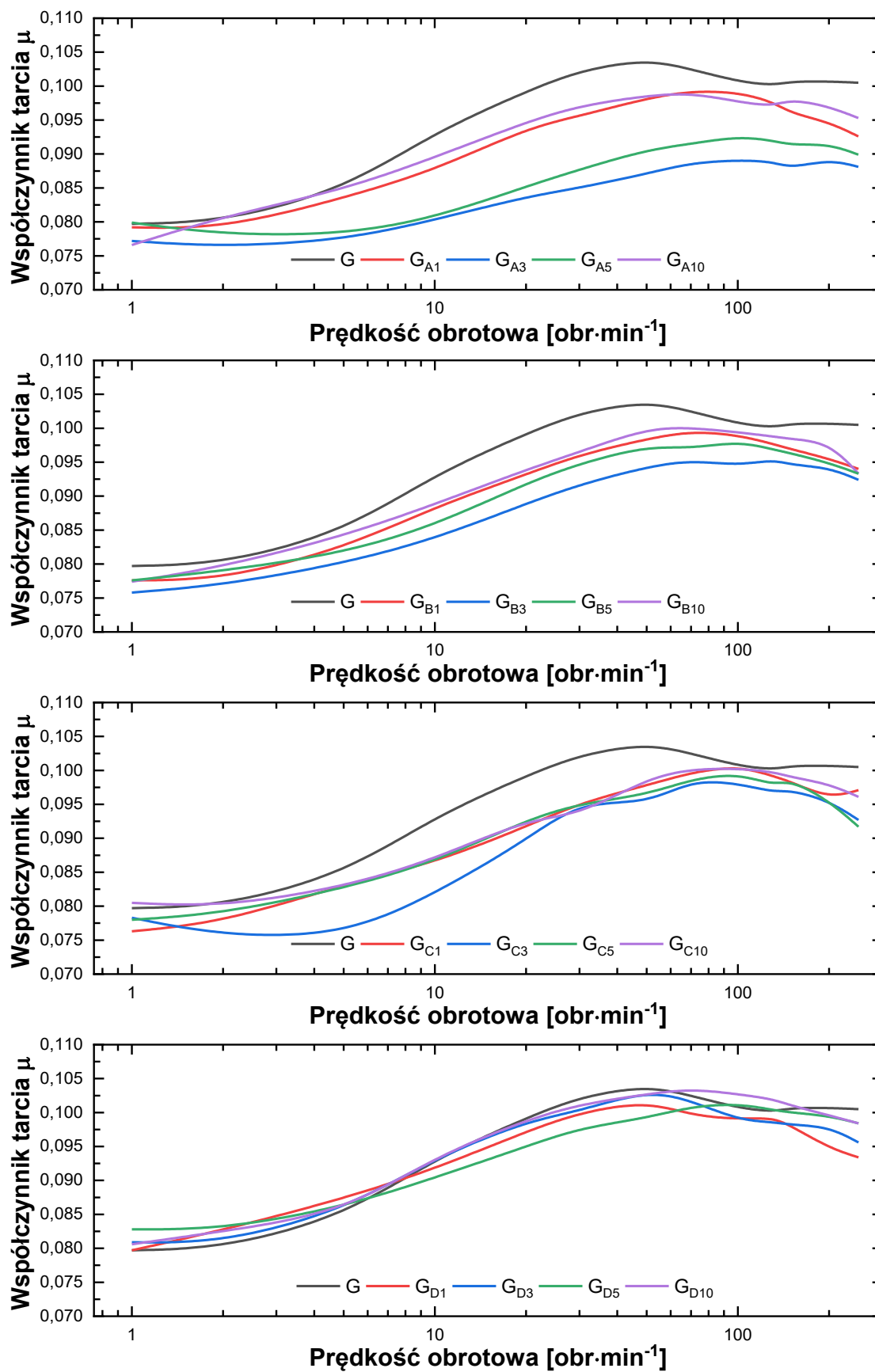
Ograniczony obszar dominacji zagęszczacza, względem testów przy obciążeniu 5 N, był wynikiem działania większej siły nacisku, która intensywnie oddziaływała na strukturę smaru wapniowego, prowadząc do obniżenia jego lepkości strukturalnej. W konsekwencji film smarny przestawał być utrzymywany głównie przez zagęszczacz, a dominującą rolę zaczynał odgrywać przepływ smaru o zmniejszonej lepkości, charakterystyczny dla warunków smarowania elastohydrodynamicznego.

Na tle smarów litowych, kompozycje wapniowe wyróżniały się wyższą lepkością strukturalną, co przy niższym obciążeniu (5 N) prowadziło do mniejszej płynności i trudności w adaptacji do warunków tarcia. Jednak przy obciążeniu 100 N, większe oddziaływanie mechaniczne sprzyjało poprawie płynności smaru wapniowego. W efekcie, możliwe było sprawniejsze tworzenie filmu smarnego w reżimie EHL.

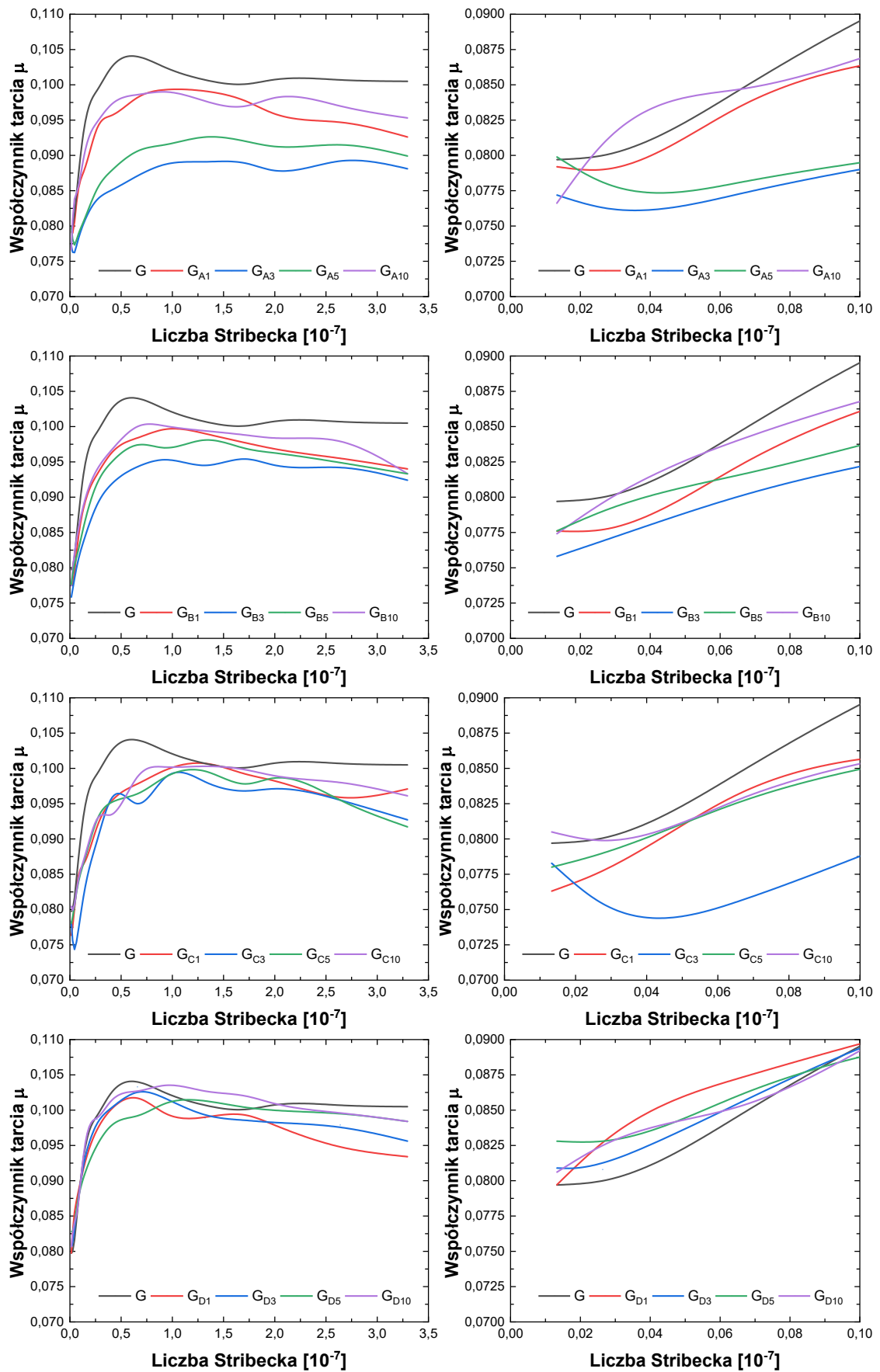
Wprowadzenie h-BN do smaru wapniowego przyniosło korzystny efekt również w warunkach podwyższonego obciążenia. Jego działanie było szczególnie widoczne w obszarze smarowania elastohydrodynamicznego, gdzie cząstki dodatku – zwłaszcza te o odpowiedniej granulacji i porowatości – wspomagały stabilizację filmu smarnego. Było to możliwe dzięki zwiększonej płynności smaru wapniowego, umożliwiającej skuteczniejszą dystrybucję takich cząstek h-BN do strefy tarcia.

Skuteczność poszczególnych smarów wapniowych była analogiczna do tej zaobserwowanej przy obciążeniu 5 N. Najkorzystniejsze rezultaty osiągnięto zatem dla dodatku A, cechującego się najmniejszą granulacją, a najmniej korzystne dla dodatku D, który wykazał największy rozmiar cząstek. W przypadku dodatków zawierających frakcję nanocząstek (A–C) najbardziej właściwe okazało się stężenie 3%, a najmniej stężenie 10%. Natomiast w przypadku dodatku D, wzrost stężenia prowadził do pogorszenia właściwości przeciwtarciowych smaru wapniowego.

Zależności współczynnika tarcia od prędkości obrotowej dla smarów litowych zawierających dialkiloditiofosforan cynku i siarkowany izobutylen, które testowano przy obciążeniu 100 N przedstawiono na rysunku 5.45, a charakterystyki Stribecka na rysunku 5.46. Parametry opisujące te charakterystyki zamieszczono w tabeli 5.36.



Rys. 5.45. Zależności współczynnika tarcia od prędkości obrotowej uzyskane dla smarów litowych (G) testowanych przy obciążeniu 100 N



Rys. 5.46. Charakterystyki Stribecka uzyskane dla smarów litowych (G) testowanych przy obciążeniu 100 N

Tabela 5.36. Parametry charakterystyk uzyskanych dla smarów litowych z dodatkami (100 N)

Smar plastyczny	Współczynnik tarcia					Średnica skaz zużycia [mm]	
	μ_{sr}	σ	μ_{min}	μ_{max}	A_{μ}	$d_{k\bar{s}r}$	σ
G	0,0960	0,0008	0,0797	0,1040	0,0243	342,24	4,05
G _{A1}	0,0920	0,0010	0,0790	0,0993	0,0203	285,40	4,26
G _{A3}	0,0845	0,0008	0,0763	0,0892	0,0129	251,53	7,15
G _{A5}	0,0868	0,0008	0,0781	0,0926	0,0145	260,59	8,20
G _{A10}	0,0928	0,0006	0,0766	0,0990	0,0224	303,69	3,35
G _{B1}	0,0920	0,0003	0,0776	0,0996	0,0220	290,41	7,61
G _{B3}	0,0890	0,0012	0,0758	0,0954	0,0196	265,95	4,85
G _{B5}	0,0911	0,0006	0,0776	0,0981	0,0205	275,46	6,57
G _{B10}	0,0929	0,0005	0,0774	0,1001	0,0227	307,61	5,15
G _{C1}	0,0922	0,0011	0,0763	0,1007	0,0244	294,13	6,59
G _{C3}	0,0900	0,0006	0,0756	0,0986	0,0230	270,00	8,39
G _{C5}	0,0917	0,0009	0,0780	0,0996	0,0216	284,29	4,44
G _{C10}	0,0929	0,0007	0,0799	0,1003	0,0204	312,09	2,09
G _{D1}	0,0942	0,0010	0,0797	0,1017	0,0220	322,22	6,38
G _{D3}	0,0949	0,0002	0,0808	0,1033	0,0225	326,97	4,74
G _{D5}	0,0950	0,0020	0,0828	0,1013	0,0185	341,71	8,65
G _{D10}	0,0963	0,0010	0,0806	0,1035	0,0229	357,40	8,66

Krzywe tarciove uzyskane dla litowych smarów plastycznych zawierających dialkiloditiofosforan cynku oraz siarkowany izobutylen wykazały zbliżony kształt, niezależnie od ilości i rodzaju heksagonalnego azotku boru. Przy niskich prędkościach obrotowych rzędu 1–5 obr·min⁻¹ odnotowano minimalne wartości współczynnika tarcia, zawierające się w przedziale od 0,0756 do 0,0828. Wraz ze wzrostem prędkości obrotowej zaobserwowano systematyczny wzrost współczynnika tarcia, a następnie jego stabilizację w zakresie 100–150 obr·min⁻¹. Przy wyższych prędkościach następował stopniowy spadek lub utrzymanie wartości współczynnika tarcia na względnie stałym poziomie. Maksymalne wartości współczynnika tarcia wynosiły od 0,0892 do 0,1040 i zostały odnotowane przy prędkościach równych lub większych niż 50 obr·min⁻¹. Średnie wartości współczynnika tarcia dla analizowanych smarów wynosiły od 0,0845 do 0,0963, a amplitudy mieściły się w przedziale od 0,0129 do 0,0244. Zastosowanie smaru wzbogaconego o ZDDP i SIB poskutkowało zatem zmniejszeniem wartości współczynnika tarcia w całym cyklu testowym względem smarów bazowych, które nie zawierały tych związków. Zdolności przeciwzużyciowe tych związków przyczyniły się także do zmniejszania średnicy śladów zużycia, które zawierały się w przedziale od 251,53 do 357,40 μm.

Najmniejsze opory tarcia, wyrażone wartością μ_{sr} równą 0,0845, osiągnięto dla smaru G_{A3}, co stanowiło zmniejszenie wartości tego parametru o 12,0% względem próbki

bazowej. Minimalna wartość współczynnika tarcia, wynosząca dla tego smaru 0,0763, została odnotowana przy prędkości $2 \text{ obr} \cdot \text{min}^{-1}$, a wartość maksymalna wynosząca 0,0892 wystąpiła przy prędkości $200 \text{ obr} \cdot \text{min}^{-1}$. Amplituda tych wartości wynosiła zatem 0,0129 i była najmniejsza spośród wszystkich smarów z tej grupy. Najmniejszy był także wymiar śladu zużycia ($251,53 \text{ } \mu\text{m}$) powstałego na kuli stalowej. Było to związane głównie z różnicą w wartościach maksymalnych – wartość odnotowana dla smaru G_{A3} była zdecydowanie najmniejsza ze wszystkich. Tymczasem wartości minimalne były bardziej zbliżone wśród porównywanych smarów. Najbardziej zbliżone rezultaty względem wspomnianego smaru uzyskano podczas smarowania kompozycją G_{A5} . Zastosowanie pozostałych ilości dodatku A dało gorsze rezultaty, a najmniej efektywne okazało się zastosowanie domieszki na poziomie 10%.

Wśród smarów zawierających dodatki B i C zaobserwowano podobne tendencje pod względem stężenia, jak w przypadku dodatku A. Średnie wartości współczynnika tarcia dla smarów zawierających heksagonalny azotek boru pochodzący z próbki B zawierały się w przedziale od 0,0890 do 0,0929. Podobne wartości, mieszczące się w zakresie od 0,0900 do 0,0929, uzyskano dla smarów z domieszką dodatku C. Amplitudy wartości współczynników tarcia obliczone dla tych smarów oscylowały od 0,196 do 0,0244. Najbardziej efektywne było użycie wspomnianych dodatków w ilości 3%, a najgorsze rezultaty osiągnięto po wprowadzeniu ich do smarów w ilości 10%.

Smary litowe z dodatkami, zawierające ponadto heksagonalny azotek boru pochodzący z próbki D, wykazały gorsze właściwości przeciwtarciowe niż analogiczne smary zawierające pozostałe rodzaje h-BN. Także w tej grupie kompozycji wraz ze wzrostem stężenia dodatku D średnie wartości współczynnika tarcia wzrastały. Przy 10% stężeniu dodatku D odnotowano średni współczynnik tarcia wynoszący 0,0963, co było wartością nieco wyższą niż w przypadku smaru bazowego. Nieznacznie większa była także średnia śladu zużycia ($357,40 \text{ } \mu\text{m}$).

Wzrost obciążenia do 100 N istotnie wpłynął na wartości współczynnika tarcia ujęte na charakterystykach Stribecka sporządzonych dla smarów litowych zawierających dialkiloditiofosforan cynku i siarkowany izobutylen, prowadząc do zauważalnych różnic względem testów prowadzonych przy niższym obciążeniu (5 N). Podobnie jak w przypadku smarów litowych bez dodatków i inaczej niż wśród kompozycji wapniowych, amplituda współczynnika tarcia była większa przy obciążeniu 100 N.

Spośród wszystkich analizowanych kompozycji to właśnie smary litowe z dodatkami ZDDP i SIB uzyskały najniższe wartości współczynnika tarcia – zarówno

minimalne, maksymalne, jak i średnie. Wartości minimalne odnotowano przy bardzo małych liczbach Stribecka (poniżej $0,1 \cdot 10^{-7}$), co świadczyło o skuteczności działania tych dodatków, mimo ograniczonego przepływu smaru i istotnej roli zagęszczacza. W miarę wzrostu liczby Stribecka – szczególnie w przedziale od około $0,3 \cdot 10^{-7}$ do $0,7 \cdot 10^{-7}$ – obserwowano wyraźny wzrost wartości współczynnika tarcia, będący efektem przejścia do reżimu elastohydrodynamicznego. Po przekroczeniu tego zakresu nastąpiła jednak relatywna stabilizacja wartości współczynnika tarcia, wskazująca na wykształcenie się równowagi między parametrami przepływu smaru a działaniem dodatków obecnych w smarze.

Wyniki te potwierdziły dużą skuteczność działania dialkyloditiofosforanu cynku oraz siarkowanego izobutyleny, które zachowywały aktywność w reżimie dominacji zagęszczacza, a szczególnie korzystnie działały w warunkach większego ścinania.

Wpływ heksagonalnego azotku boru w warunkach obciążenia 100 N był zgodny z obserwacjami uzyskanymi przy niższym obciążeniu (5 N). Największą skuteczność ponownie wykazały kompozycje zawierające dodatek A w stężeniach 3% i 5%. Potwierdziło to, że efektywność działania h-BN była silnie związana z jego granulacją i stężeniem. Dodatki B i C, charakteryzujące się zbliżoną morfologią cząstek (tabela 5.2), również przynosiły korzystne rezultaty, choć nieco słabsze niż dodatek A. Odmienny efekt odnotowano w przypadku heksagonalnego azotku boru pochodzącego z próbki D, dla którego nie zaobserwowano istotnej poprawy właściwości tribologicznych, niezależnie od zastosowanego stężenia.

Przeprowadzona analiza charakterystyk Stribecka smarów plastycznych wskazywała na znaczące zależności pomiędzy właściwościami reologicznymi smaru bazowego a współczynnikiem tarcia. Czynnikiem decydującym o oporach ruchu było także obciążenie węzła tarcia i prędkość obrotowa. Intencją przeprowadzonych badań było zastosowanie dwóch różnych obciążeń, dobranych tak, aby ocenić skuteczność smarowania w odmiennych warunkach pracy układu ciernego urządzenia UNMT. Relację między wartościami współczynnika tarcia a zadawanymi wymuszeniami dostrzeżono już w trakcie analizy wyników badań wykonanych w ruchu posuwisto-zwrotnym (punkt 5.2.1). Również wówczas stwierdzono, że właściwości związane z reologią smaru bazowego w istotny sposób wpływały na właściwości przeciwtarciowe tych smarów, decydując tym samym o skuteczności smarowania nanocząstkami i mikrocząstkami heksagonalnego azotku boru.

Dla porównania rezultatów uzyskanych w tym samym zakresie prędkości obrotowych, lecz przy różnych obciążeniach, zastosowano liczbę Stribeck, określającą relację między parametrami testu, a lepkością strukturalną smaru bazowego. Na podstawie tego parametru określono zachowanie smarów plastycznych w odniesieniu do teorii smarowania.

W modelowej charakterystyce Stribeck w obszarze mniejszych prędkości zwykle występuje wyraźny wzrost wartości współczynnika tarcia, sugerujący przejście do reżimu smarowania granicznego, w którym dochodzi do bezpośredniego i zintensyfikowanego kontaktu elementów współpracujących. Należy jednak podkreślić, że klasyczna teoria odnosi się w głównej mierze do olejów smarnych, będących cieczami newtonowskimi, podczas gdy niniejsze badania dotyczyły smarów plastycznych, należących do grupy cieczy nienewtonowskich.

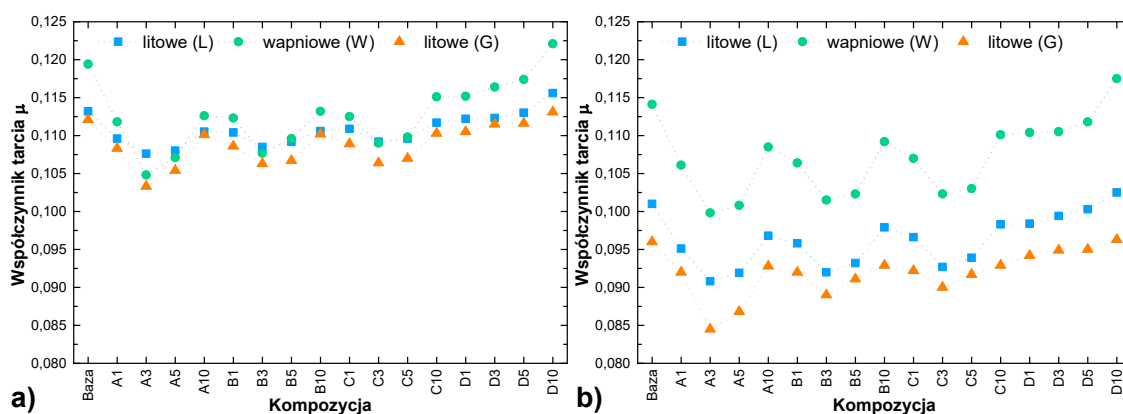
Uzyskane wyniki badań prowadziły do wniosku, że charakterystycznym zjawiskiem dla poddanych ocenie smarów plastycznych było tworzenie grubszej warstwy smarnej przy małych prędkościach obrotowych. Było to związane z obecnością środka zagęszczającego, który wspomagał separację powierzchni ciernych. Zapobiegało to wzrostowi oporów tarcia. Dopiero przy większych prędkościach obrotowych wpływ zagęszczacza był mniej widoczny. Wynikało to ze zmniejszenia lepkości strukturalnej smarów plastycznych w wyniku zwiększania szybkości ścinania. Przebieg procesu smarowania był tym samym związany z charakterystyczną budową strukturalną smaru plastycznego.

Poza prędkością względnego przemieszczenia elementów układu ciernego istotne było także zadane obciążenie. Wraz ze wzrostem obciążenia, zakres liczby Stribeck odpowiadający dominacji zagęszczacza uległ wyraźnemu skróceniu. Było to efektem intensywniejszego oddziaływania mechanicznego, które prowadziło do szybszej dezintegracji struktury przestrzennej smaru, a w konsekwencji do obniżenia jego lepkości strukturalnej. Jednocześnie, w każdym teście obserwowano stopniowy wzrost zużycia elementów trących, podczas gdy prędkość obrotowa systematycznie malała. W efekcie zmniejszały się naciski jednostkowe, a tym samym warunki ścinania smaru plastycznego, co z kolei sprzyjało częściowej regeneracji warstwy smarującej. Miało to bezpośredni wpływ na wartości współczynnika tarcia.

Opory tarcia, zarówno przy obciążeniu 5 N, jak i 100 N, były najmniejsze w obszarze dominacji zagęszczacza. W zakresie małych prędkości obrotowych to właśnie struktura smaru decydowała o efektywności smarowania. Wpływ ten był szczególnie

widoczny przy obciążeniu 5 N, gdzie smary wapniowe osiągnęły niższe minimalne wartości współczynnika tarcia niż smary litowe, jednak przy wzroście prędkości wykazywały wyraźniejszy wzrost oporów tarcia. Mogło to wynikać z większej lepkości początkowej smaru wapniowego, która zapewniała lepszą separację powierzchni przy niskich prędkościach, ale jednocześnie utrudniała jego płynne rozprowadzanie przy wzroście prędkości obrotowej. Smary litowe wykazywały bardziej stabilne wartości współczynnika tarcia w całym zakresie testu, co mogło wynikać z ich większej płynności.

Zwiększenie obciążenia do 100 N dostarczyło dodatkowych informacji o właściwościach smarów plastycznych. W takich warunkach wszystkie smary wykazywały niższe wartości współczynnika tarcia niż przy obciążeniu 5 N (rys. 5.47). Zmiana obciążenia z 5 N na 100 N sprawiła, że zarówno minimalne, jak i maksymalne wartości współczynnika tarcia zmniejszyły się, co było wspólną cechą wszystkich analizowanych smarów plastycznych. Niższe wartości liczb Stribecka w tych warunkach wynikały bezpośrednio z definicji tego wskaźnika.



Rys. 5.47. Porównanie średnich wartości współczynnika tarcia: a) 5 N, b) 100 N

Opisane zależności były efektem kilku mechanizmów związanych zarówno z warunkami kontaktu, jak i właściwościami smarów plastycznych. Większe zużycie kuli stalowej dla każdego smaru zaobserwowane przy obciążeniu 100 N i świadczące o zwiększeniu powierzchni styku, prowadziło do lepszego dopasowania powierzchni kontaktu i bardziej równomiernego rozkładu naprężeń. Dodatkowo, większy nacisk mógł prowadzić do zmniejszenia efektywnej lepkości smarów plastycznych. W wyniku tych czynników smar mógł być skuteczniej rozprowadzany na podłożu stalowym, co przyczyniło się do ograniczenia oporów tarcia. W takich warunkach badań smary litowe w całym zakresie testowym wykazywały niższe wartości współczynnika tarcia w porównaniu do smarów wapniowych (rys. 5.47). Skuteczniej dostosowywały się więc do warunków smarowania, zapewniając bardziej stabilne właściwości przeciwtarciowe,

niezależnie od obciążenia. Struktura smarów wapniowych mogła ulegać stopniowym zmianom pod wpływem większego nacisku, wywołanego zwiększonym obciążeniem, co mogło poprawiać ich płynność przy większych prędkościach obrotowych. Skutkowało to zmniejszeniem wartości współczynnika tarcia w porównaniu do mniejszego obciążenia, szczególnie w zakresie większych prędkości obrotowych. Obecność w smarze litowym dialkiloditiofosforanu cynku oraz siarkowanego izobutyleny doprowadziła do redukcji oporów tarcia niezależnie od zadanego obciążenia. Jak wspomniano, w punkcie 3.3.1, oba związki wykazują zdolność do tworzenia warstw ochronnych na powierzchniach styku, ograniczając w ten sposób bezpośredni kontakt metalu z metalem i przyczyniając się do zmniejszenia oporów tarcia.

Wprowadzenie do smarów plastycznych cząstek heksagonalnego azotku boru h-BN miało istotny wpływ na ich właściwości przeciwtarciowe. W szczególności, odpowiedni dobór rodzaju i ilości dodatku pozwolił na znaczącą redukcję oporów tarcia. Największe korzyści z zastosowania h-BN obserwowano w reżimie smarowania EHL. W warunkach intensywnego ścinania i wzmożonego przepływu smaru, cząstki o odpowiedniej granulacji i stężeniu były skuteczniej transportowane do strefy kontaktu. Pozwalało to na uformowanie trwałej warstwy smarnej o korzystnych właściwościach przeciwciernych. W obszarze dominacji zagęszczacza – szczególnie przy bardzo niskich prędkościach – ich aktywność mogła być częściowo ograniczona przez odbudowującą się strukturę smaru plastycznego. Prowadziło to do zaburzenia działania cząstek h-BN.

Najlepsze rezultaty osiągnięto dla smarów zawierających 3% dodatku A, w przypadku których średnie wartości współczynnika tarcia były najmniejsze. Było to związane głównie z najmniejszymi rozmiarami tych cząstek i największym udziałem frakcji nanocząstek (tabela 5.2). Takie cząstki mogły skutecznie przedostawać się wraz ze smarem do strefy tarcia, poprawiając warunki smarowania i redukując opory tarcia. Spośród wszystkich pięćdziesięciu jeden ocenianych kompozycji, najkorzystniejsze właściwości przeciwtarciowe uzyskano dla smaru litowego zawierającego 3% h-BN w połączeniu z dialkiloditiofosforanem cynku oraz siarkowanym izobutylenem. Taka kombinacja składników smaru litowego wykazała najniższe wartości współczynnika tarcia. Sugerowało to korzystne współdziałanie działanie cząstek h-BN i wspomnianych związków.

Najmniej korzystne właściwości przeciwtarciowe wykazywał dodatek D, zawierający wyłącznie mikrocząstki o średnim rozmiarze 6985 nm (tabela 5.2). Takie cząstki powodowały zwiększenie oporów tarcia w porównaniu z mniejszymi

cząstkami. Szczególnie niekorzystny wpływ obserwowano przy nadmiernym stężeniu tego dodatku, zwłaszcza na poziomie 10%. Było to związane z zaburzeniem warunków smarowania związanym prawdopodobnie z ograniczeniem dopływu smaru do strefy tarcia, spowodowanym obecnością tak dużych cząstek. Podobne zaburzenia w dystrybucji smaru powodowała także nadmierna ilość cząstek dodatków A, B i C, co było związane z możliwością ich nadmiernego aglomerowania.

Podsumowując, skuteczność smarowania oraz zmiany wartości współczynnika tarcia na charakterystykach Stribecka zależały nie tylko od zastosowanych wymuszeń, takich jak obciążenie i prędkość obrotowa, ale także od rodzaju smaru bazowego, ilości i właściwości fizykochemicznych h-BN. Uzasadniało to konieczność dalszych badań nad strukturą smarów plastycznych, ich konsystencją oraz stabilnością mechaniczną. Takie badania zaplanowano do realizacji w ramach niniejszej pracy doktorskiej, a ich wyniki przedstawiono i omówiono w dalszej części dysertacji.

5.2.4. Wyniki badań mikroskopowych oddziaływania heksagonalnego azotku boru w analizowanych układach tribologicznych

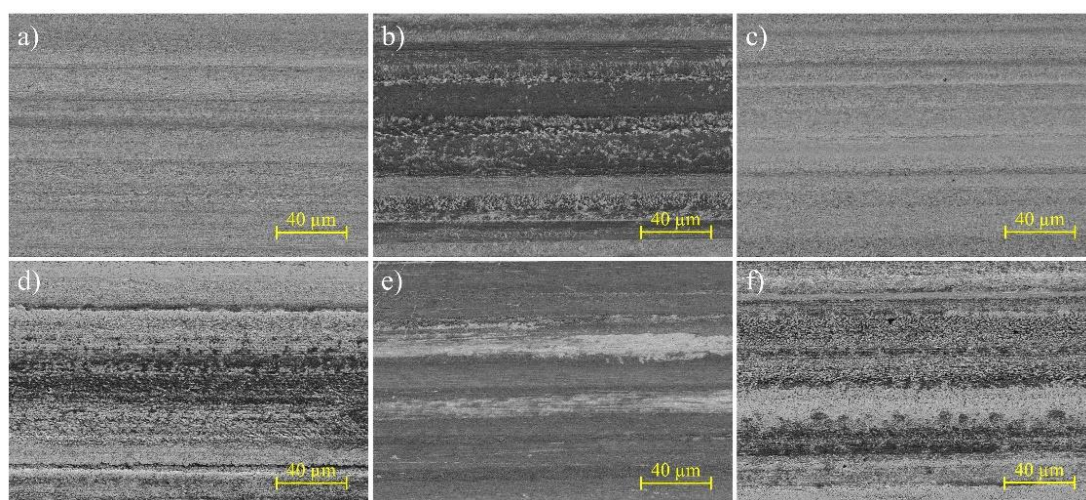
W celu zidentyfikowania mechanizmów oddziaływania heksagonalnego azotku boru w układach tribologicznych UNMT i aparatu czterokulowego wykonano badania techniką skaningowej mikroskopii elektronowej, korzystając przy tym ze spektrometru EDS, umożliwiające określenie mikroskładu chemicznego powierzchni.

Z wykorzystaniem zestawu UNMT przeprowadzono badania w warunkach ruchu posuwisto-zwrotnego, których celem była ocena właściwości przeciwtarciowych i przeciwzużyciowych smarów plastycznych. Niezależnie od parametrów testowych, najlepsze rezultaty uzyskano dla litowych i wapniowych smarów plastycznych zawierających 3% dodatku A. Dodatek A okazał się najskuteczniejszy także w badaniach właściwości smarnościowych wykonanych z użyciem aparatu czterokulowego. Jego wprowadzenie w ilości 5% do litowych i wapniowych smarów plastycznych skutkowało najlepszymi właściwościami przeciwwzartarcowymi i przeciwzużyciowymi. Dla kompozycji zawierających 3% i 5% dodatku A uzyskano także korzystne rezultaty w badaniach na UNMT, służących do sporządzenia charakterystyk Stribeck.

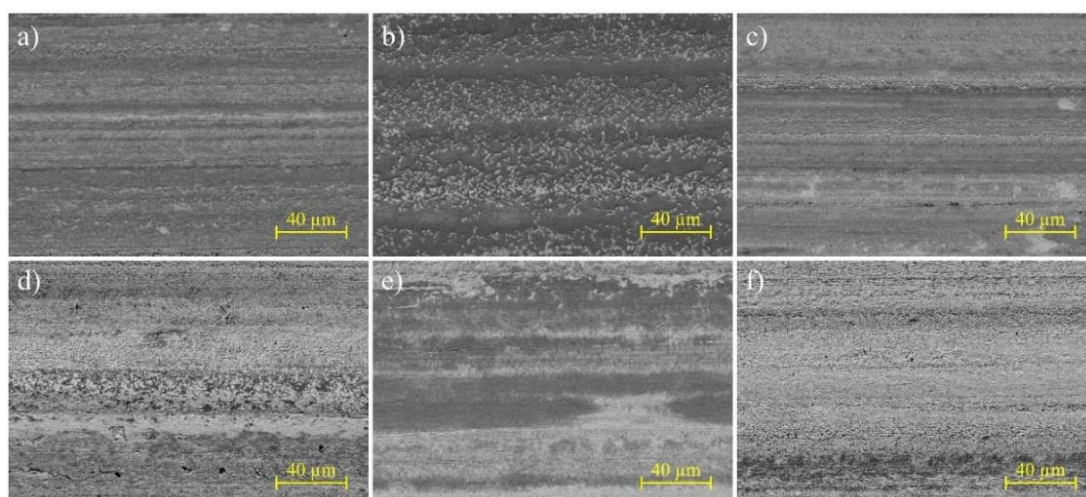
W ramach analizy przeprowadzonej w niniejszym punkcie pracy rezultaty uzyskane dla wskazanych smarów plastycznych zestawiono z wynikami dla smarów bazowych. Zgodnie z przyjętą procedurą (punkt 4.2.5) ocenę składu chemicznego

przeprowadzono poprzez porównanie wyników uzyskanych dla próbek niepoddanych badaniom tribologicznym oraz próbek po testach z udziałem wybranych kompozycji.

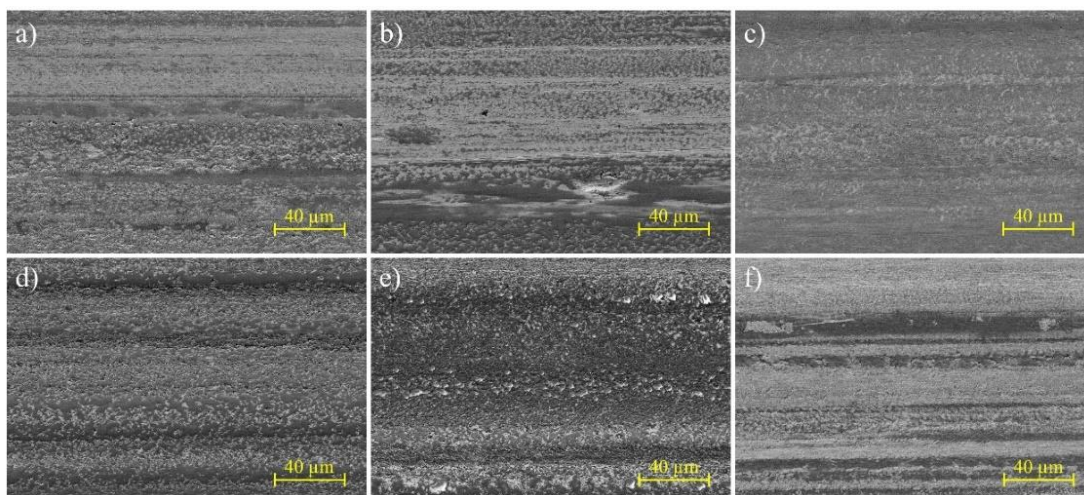
Pierwszym etapem analizy była ocena śladów zużycia na powierzchni płytek stalowych po testach na UNMT w ruchu posuwisto-zwrotnym, wykonanych przy amplitudzie skoku ślizgowego wynoszącej 10 mm. Obrazowaniu poddano powierzchnie śladów zużycia pochodzące z testów przeprowadzonych przy każdym z trzech obciążeń, z wykorzystaniem smarów bazowych, jak i smarów L_{A3} , W_{A3} oraz G_{A3} . Uzyskane obrazy przedstawiono na rysunkach 5.48–5.50.



Rys. 5.48. Powierzchnie śladów zużycia na płytkach stalowych (50 N): a) smar litowy L, b) smar wapniowy W, c) smar litowy G, d) smar litowy L_{A3} , e) smar wapniowy W_{A3} , f) smar litowy G_{A3}



Rys. 5.49. Powierzchnie śladów zużycia na płytkach stalowych (100 N): a) smar litowy L, b) smar wapniowy W, c) smar litowy G, d) smar litowy L_{A3} , e) smar wapniowy W_{A3} , f) smar litowy G_{A3}



Rys. 5.50. Powierzchnie śladów zużycia na płytkach stalowych (150 N): a) smar litowy L, b) smar wapniowy W, c) smar litowy G, d) smar litowy L_{A3} , e) smar wapniowy W_{A3} , f) smar litowy G_{A3}

Podczas analizy wyników badań tribologicznych przeprowadzonych w ruchu posuwisto-zwrotnym (punkt 5.2.1) stwierdzono, że zużycie kuli i płytki zwiększało się wraz ze wzrostem obciążenia. Tym samym najgorszy stan powierzchni w każdym przypadku zaobserwowano przy obciążeniu wynoszącym 150 N (rys. 5.50). Przy mniejszych obciążeniach, zwłaszcza przy 50 N (rys. 5.48), powierzchnia śladów zużycia była bardziej gładka i wykazywała mniej lokalnych uszkodzeń. Zwiększenie obciążenia mogło doprowadzić do częstszego, miejscowego kontaktu powierzchni trących, charakterystycznego dla tarcia mieszanego, co skutkowało intensywniejszym zużywaniem powierzchni. Przy obciążeniu 50 N powierzchnie smarowane bazowymi smarami litowymi (rys. 5.48 a, c) były względnie gładkie, choć zawierały liniowe przetarcia i nieregularności. Bardziej wyraźne objawy zużycia zaobserwowano w przypadku smarowania bazowym smarem wapniowym (rys. 5.48 b).

Wraz ze wzrostem obciążenia uszkodzenia powierzchni postępowały (rys. 5.49, 5.50). Ślady zużycia stawały się bardziej nieregularne, co wskazywało na zwiększoną niestabilność warstwy smarnej. Spośród wszystkich kompozycji bazowych najlepszy stan powierzchni, niezależnie od obciążenia, odnotowano dla smaru litowego G, zawierającego dodatki przeciwzużyciowe w postaci dialkyloditiofosforanu cynku i siarkowanego izobutyleny.

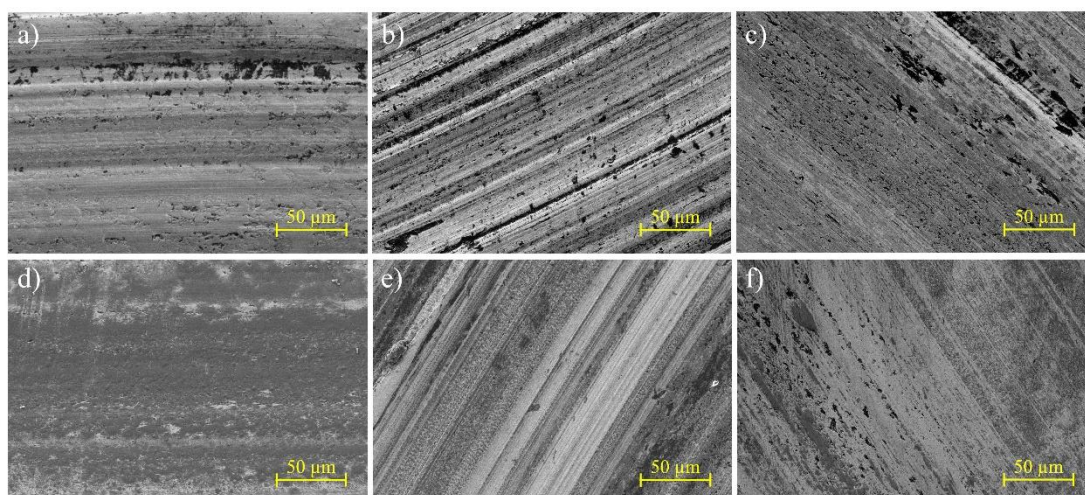
Zastosowanie smarów plastycznych z domieszką heksagonalnego azotku boru prowadziło do mniejszego zużycia elementów pary trącej, co zostało wcześniej potwierdzone w sposób ilościowy (punkt 5.2.1). Prawdopodobnie wynikało to z osadzania się heksagonalnego azotku boru na powierzchniach trących, co mogło

ograniczać bezpośredni kontakt nierówności. W związku z tym wygląd powierzchni smarowanych kompozycjami domieszkowanymi heksagonalnym azotkiem boru różnił się od powierzchni poddanych działaniu smarów bazowych. Powierzchnie śladów zużycia powstałych przy smarowaniu kompozycjami zawierającymi h-BN charakteryzowały się mniejszą liczbą uszkodzeń oraz bardziej jednorodną strukturą w porównaniu do powierzchni smarowanymi kompozycjami bazowymi. Przy obciążeniu 50 N powierzchnie poddane działaniu smarów zawierających heksagonalny azotek boru (rys. 5.48 d, e, f) wykazywały oznaki zużycia, jednak brakowało na nich wyraźnych uszkodzeń miejscowych. Wraz ze wzrostem obciążenia (rys. 5.49, 5.50) zużycie powierzchni postępowało podobnie jak w przypadku smarów bazowych, lecz struktura powierzchni była bardziej jednorodna. Mimo, że zastosowanie cząstek h-BN poprawiło stan powierzchni smarowanej kompozycją wapniową, nadal prowadziło do większych uszkodzeń stalowego podłoża względem smarów litowych. Najlepszy stan powierzchni odnotowano dla smaru litowego zawierającego heksagonalny azotek boru oraz dodatki wprowadzone przez producenta (ZDDP i SIB), co wskazywało na korzystne współdziałanie tych związków w ochronie powierzchni trących.

Podobną analizę przeprowadzono dla śladów zużycia powstałych w wyniku badań zrealizowanych na aparacie czterokulowym. Do oceny wybrano skazy powstałe podczas prób zużycia przeprowadzonych przy stałym obciążeniu 300 N, trwających 1800 sekund. Były to najdłuższe testy wykonane z użyciem aparatu czterokulowego, a ich czas trwania był zbliżony do pomiarów na UNMT (2000 s), których wyniki również poddano analizie w niniejszym punkcie pracy. Do badań wyselekcjonowano kule smarowane kompozycjami bazowymi oraz smarami L_{A5}, W_{A5} i G_{A5}. Obrazy powierzchni śladów zużycia przedstawiono na rysunku 5.51.

Powierzchnia smarowana bazowym smarem litowym (rys. 5.51 a) wykazała widoczne uszkodzenia, a jej struktura była niejednorodna. Zastosowanie kompozycji litowej z domieszką heksagonalnego azotku boru (rys. 5.51 d) skutkowało poprawą stanu powierzchni, co przełożyło się na mniejszą liczbę wyraźnych rys oraz ograniczenie uszkodzeń miejscowych. Powierzchnia smarowana bazowym smarem wapniowym (rys. 5.51 b) wykazała najbardziej wyraźne liniowe zarysowania oraz liczne defekty i nierówności. Smarowanie kompozycją wapniową z zawartością h-BN (rys. 5.51 e) doprowadziło do uzyskania bardziej jednorodnej powierzchni z mniej wyraźnymi śladami zużycia w postaci liniowych zarysowań. Przy zastosowaniu bazowego smaru litowego wzbogaconego o dialkilditiofosforan cynku i siarkowany izobutylen

odnotowano najlepszy stan powierzchni spośród wszystkich kompozycji bazowych. Powierzchnia tego śladu zużycia (rys. 5.51 c) była najbardziej gładka, choć zawierała lokalne uszkodzenia. Najlepszą charakterystykę spośród wszystkich ocenianych powierzchni uzyskano przy smarowaniu smarem litowym zawierającym zarówno wymienione dodatki, jak i heksagonalny azotek boru (rys. 5.51 f). Powierzchnia ta była relatywnie gładka, z minimalnymi oznakami miejscowych nieregularności.



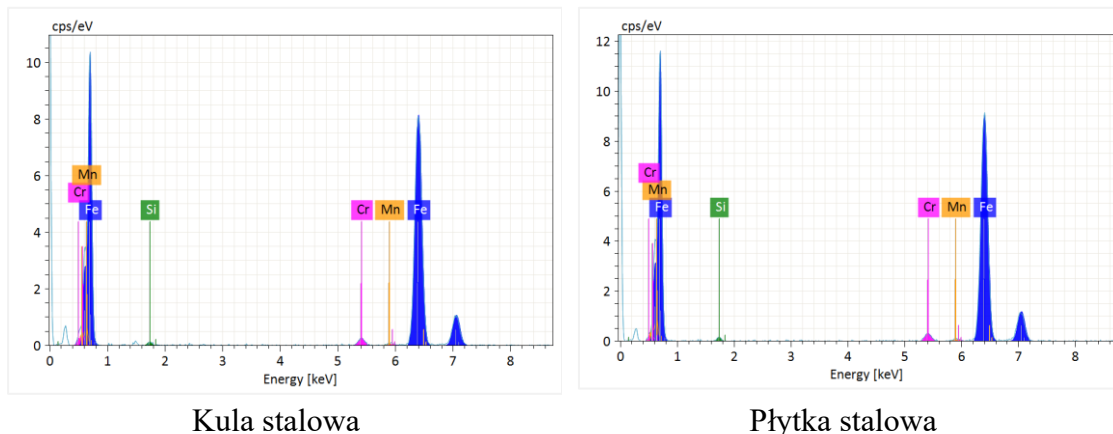
Rys. 5.51. Powierzchnie śladów zużycia na kulach stalowych: a) smar litowy L, b) smar wapniowy W, c) smar litowy G, d) smar litowy LA5, e) smar wapniowy WA5, f) smar litowy GA5

Obserwacje dotyczące wyglądu powierzchni płytek stalowych (UNMT) oraz kul stalowych (aparatury czterokulowej) po procesie tarcia uzupełniono o analizę mikroskładu chemicznego powierzchni śladów zużycia. Taką analizę przeprowadzono dla śladów zużycia powstałych na płytkach stalowych przy obciążeniu 150 N. Podobnie jak w obrazowaniu, uwzględniono w tym przypadku środkowy obszar tych śladów. Płytkę stalową, stanowiącą próbkę w badaniach zrealizowanych w ruchu posuwisto-zwrotnym, została wykonana zgodnie ze standardem [35]. W analizie mikroskładu chemicznego powierzchni uwzględniono także drugi element układu trącego stosowanego w UNMT, którym była kula wykonana ze stali 100Cr6. Jej skład chemiczny był określony normą [102]. Z tego samego gatunku stali były wykonane kule wykorzystane w aparacie czterokulowym, które również poddano analogicznej ocenie. Skład chemiczny takich kul został podany w certyfikacie dostarczonym przez ich producenta [20].

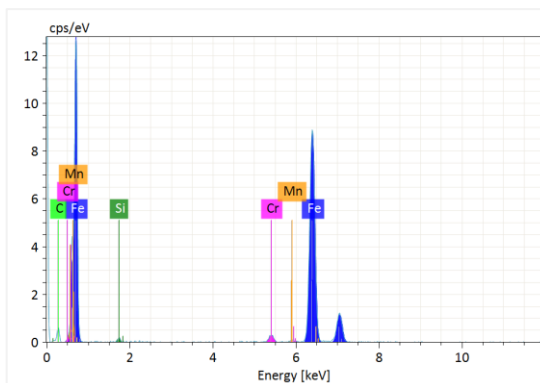
Na początku określono mikroskład chemiczny powierzchni losowo wybranych elementów węzłów tarcia zestawu UNMT i aparatury czterokulowej. Uzyskane dane stanowiły punkt odniesienia dla kolejnych analiz przeprowadzonych na powierzchniach

poddanych działaniu smarów plastycznych. Spektra otrzymane dla elementów układu trącego UNMT przedstawiono na rysunku 5.52, natomiast spektrum odnoszące się do elementu stosowanego w aparacie czterokulowym – na rysunku 5.53. Następnie dokonano mikroanalizy składu chemicznego powierzchni śladów zużycia powstałych w pomiarach z udziałem wybranych smarów plastycznych. Uzyskane spektra ukazano na rysunkach 5.54–5.59, odnoszących się do UNMT i aparatu czterokulowego. Udział masowy i atomowy pierwiastków zamieszczono w tabelach 5.37–5.40.

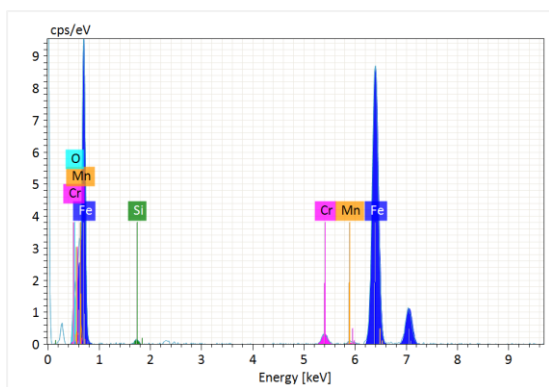
Wśród pierwiastków zarejestrowanych na powierzchni kuli stalowej stosowanej w UNMT (tabele 5.37, 5.38) dominowało żelazo, będące głównym składnikiem tego stopu. Ponadto zidentyfikowano chrom, mangan i krzem. Takie same pierwiastki, w zbliżonych proporcjach, odnotowano na powierzchni płytki stalowej (tabele 5.37, 5.38). Podobne wyniki uzyskano również w przypadku kuli stalowej stosowanej w aparacie czterokulowym (tabele 5.39, 5.40). Obecność tych składników chemicznych była zgodna ze składem stopów określonym w normach dotyczących poszczególnych gatunków stali [35, 102], który przedstawiono w tabelach 3.3 i 3.4 (punkt 3.3.5). Dodatkowo, w przypadku kuli przeznaczonej do aparatu czterokulowego, analiza wykazała obecność pierwiastków uwzględnionych w certyfikacie zgodności [20].



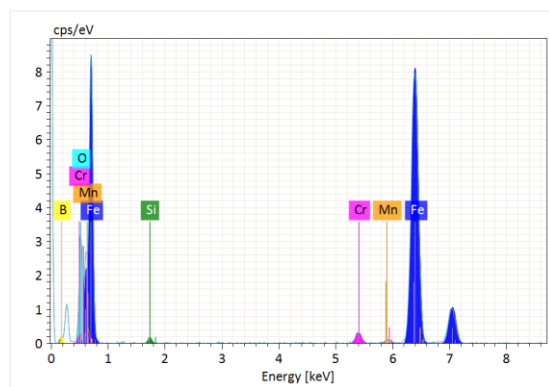
Rys. 5.52. Spektrum EDS powierzchni kuli i płytki stalowej (UNMT)



Rys. 5.53. Spektrum EDS powierzchni kuli stalowej (aparat czterokulowy)

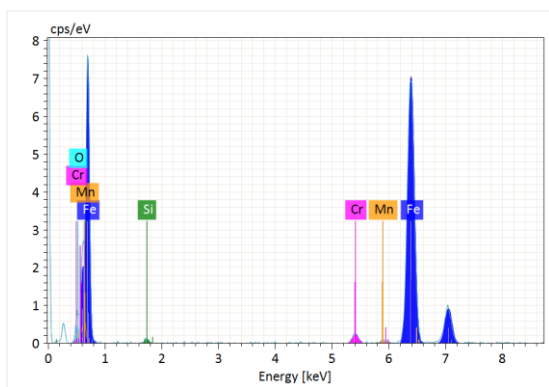


Smar litowy L

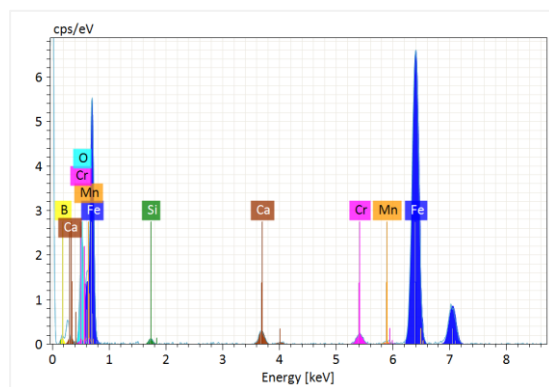


Smar litowy LA3

Rys. 5.54. Spektre EDS powierzchni płytek stalowych smarowanych wybranymi kompozycjami litowymi (UNMT, 150 N)

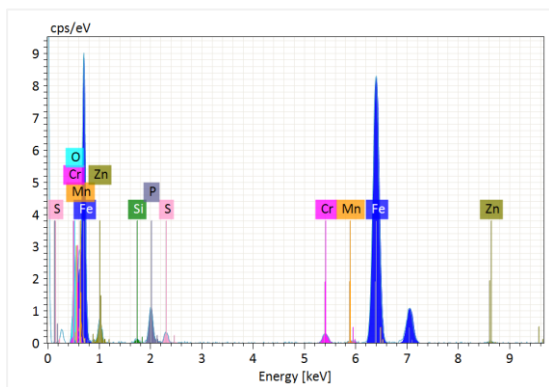


Smar wapniowy W

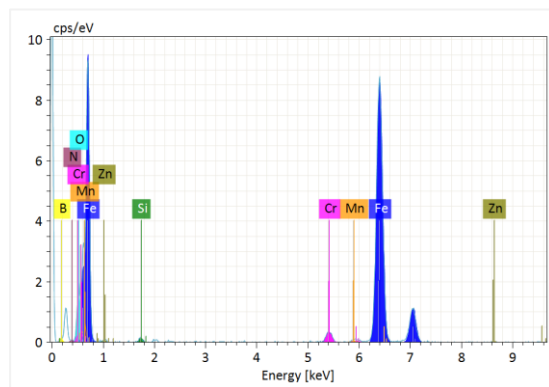


Smar litowy WA3

Rys. 5.55. Spektre EDS powierzchni płytek stalowych smarowanych wybranymi kompozycjami wapniowymi (UNMT, 150 N)

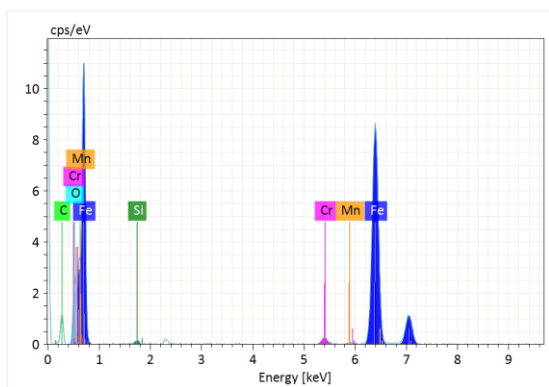


Smar litowy G

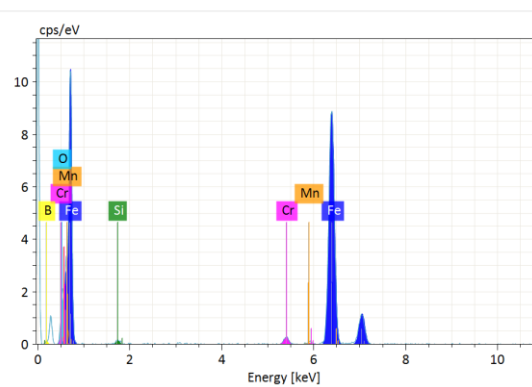


Smar litowy GA3

Rys. 5.56. Spektre EDS powierzchni płytek stalowych smarowanych wybranymi kompozycjami litowymi z dodatkami w postaci ZDDP i SIB (UNMT, 150 N)

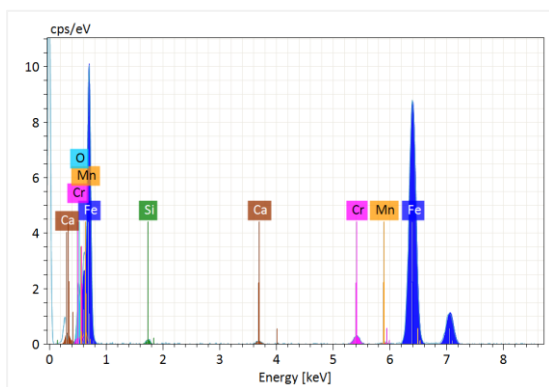


Smar litowy L

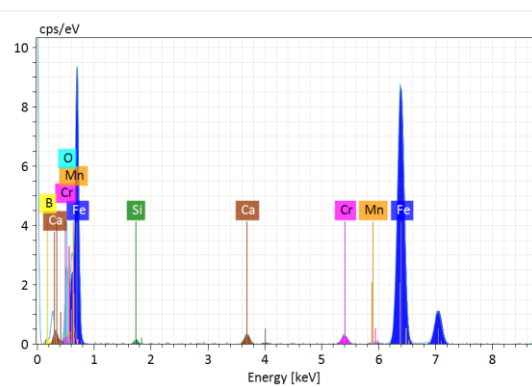


Smar litowy LA5

Rys. 5.57. Spektra EDS powierzchni kul stalowych smarowanych wybranymi kompozycjami litowymi (aparatur czteroskumulowy)

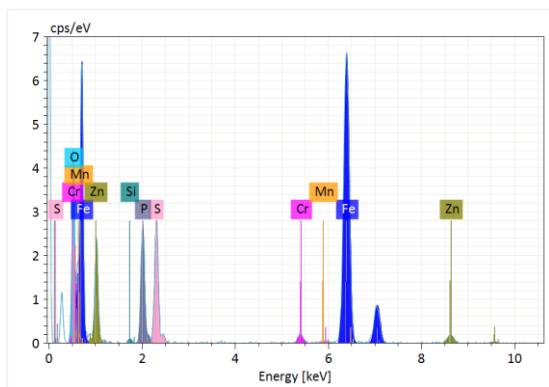


Smar wapniowy W

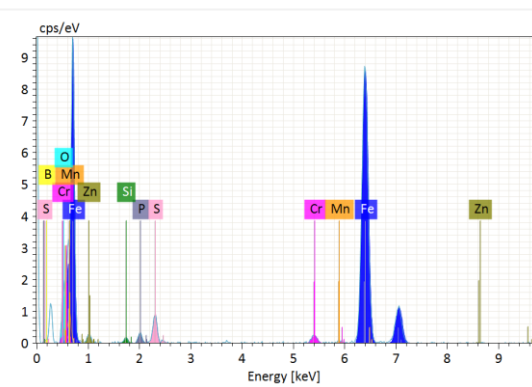


Smar litowy WA5

Rys. 5.58. Spektra EDS powierzchni kul stalowych smarowanych wybranymi kompozycjami wapniowymi (aparatur czteroskumulowy)



Smar litowy G



Smar litowy GA5

Rys. 5.59. Spektra EDS powierzchni kul stalowych smarowanych wybranymi kompozycjami litowymi z dodatkami w postaci ZDDP i SIB (aparatur czteroskumulowy)

Tabela 5.37. Wyniki mikroanalizy składu chemicznego powierzchni elementów stalowych stosowanych w UNMT (udział masowy)

Pierwiastek	Udział masowy [%]							
	Kula	Płytki	Smar L	Smar L _{A3}	Smar W	Smar W _{A3}	Smar G	Smar G _{A3}
Fe	97,87	97,69	93,75	79,97	96,31	80,41	87,16	84,39
Cr	1,54	1,68	1,70	1,52	1,59	1,43	1,70	1,71
Mn	0,34	0,36	0,31	0,29	0,42	0,29	0,34	0,30
Si	0,25	0,27	0,27	0,26	0,27	0,25	0,21	0,20
O	-	-	3,97	6,82	1,41	7,41	6,34	3,72
Ca	-	-	-	-	-	1,05	-	-
P	-	-	-	-	-	-	2,06	-
S	-	-	-	-	-	-	0,65	-
Zn	-	-	-	-	-	-	1,54	0,35
B	-	-	-	11,14	-	9,16	-	8,86
N	-	-	-	-	-	-	-	0,47

Tabela 5.38. Wyniki mikroanalizy składu chemicznego powierzchni elementów stalowych stosowanych w UNMT (udział atomowy)

Pierwiastek	Udział atomowy [%]							
	Kula	Płytki	Smar L	Smar L _{A3}	Smar W	Smar W _{A3}	Smar G	Smar G _{A3}
Fe	97,53	97,30	84,99	48,82	92,68	51,08	75,54	57,07
Cr	1,65	1,80	1,66	0,99	1,64	0,97	1,46	1,24
Mn	0,34	0,36	0,28	0,18	0,41	0,19	0,30	0,21
Si	0,48	0,54	0,49	0,32	0,51	0,32	0,32	0,27
O	-	-	12,58	14,53	4,76	16,44	17,50	8,80
Ca	-	-	-	-	-	0,93	-	-
P	-	-	-	-	-	-	2,94	-
S	-	-	-	-	-	-	0,90	-
Zn	-	-	-	-	-	-	1,04	0,20
B	-	-	-	35,16	-	30,07	-	30,93
N	-	-	-	-	-	-	-	1,28

Tabela 5.39. Wyniki mikroanalizy składu chemicznego powierzchni kul stalowych stosowanych w aparacie czterokulowym (udział masowy)

Pierwiastek	Udział masowy [%]						
	Kula	Smar L	Smar L _{A5}	Smar W	Smar W _{A5}	Smar G	Smar G _{A5}
Fe	97,95	92,45	85,55	93,06	80,43	71,71	85,37
Cr	1,57	1,30	1,30	1,54	1,35	1,17	1,27
Mn	0,19	0,14	0,31	0,24	0,15	0,26	0,19
Si	0,29	0,21	0,22	0,27	0,19	0,17	0,28
O	-	5,90	4,13	4,54	5,35	11,28	3,92
Ca	-	-	-	0,35	0,90	-	-
P	-	-	-	-	-	4,44	0,51
S	-	-	-	-	-	4,79	1,48
Zn	-	-	-	-	-	6,18	0,36
B	-	-	8,49	-	11,63	-	6,62

Tabela 5.40. Wyniki mikroanalizy składu chemicznego powierzchni kul stalowych stosowanych w aparacie czterokulowym (udział atomowy)

Pierwiastek	Udział atomowy [%]						
	Kula	Smar L	Smar L _{A5}	Smar W	Smar W _{A5}	Smar G	Smar G _{A5}
Fe	97,57	80,39	58,61	83,21	49,52	53,29	61,34
Cr	1,67	1,22	0,95	1,48	0,89	0,94	0,98
Mn	0,19	0,12	0,21	0,22	0,09	0,20	0,14
Si	0,57	0,37	0,30	0,47	0,24	0,24	0,40
O	-	17,90	9,88	14,18	11,49	29,26	9,84
Ca	-	-	-	0,44	0,77	-	-
P	-	-	-	-	-	5,94	0,67
S	-	-	-	-	-	6,21	1,84
Zn	-	-	-	-	-	3,92	0,22
B	-	-	30,05	-	37,00	-	24,57

Na powierzchni śladów zużycia powstałych na kuli stalowej (aparat czterokulowy) oraz płytce stalowej (UNMT) po smarowaniu bazowym smarem litowym i wapniowym zidentyfikowano obecność tlenu (tabele 5.37–5.40). W przypadku smarów wapniowych w niektórych analizach wykryto także niewielkie ilości wapnia, co było konsekwencją obecności w smarze zagęszczacza będącego produktem reakcji kwasów tłuszczowych z wodorotlenkiem wapnia.

W śladach zużycia powstałych na skutek smarowania bazowym smarem litowym z dodatkami, oprócz pierwiastków typowych dla materiałów, z których wykonano kulę i płytkę, zidentyfikowano również tlen, cynk, fosfor i siarkę (tabele 5.37–5.40). Wynikało to z obecności w smarze bazowym siarkowanego izobutyleniu oraz dialkiloditiofosforanu cynku. Mechanizm działania pierwszego z tych dodatków opiera się na reakcji siarki ze składnikami metalowych elementów układu trącego [75]. W przypadku ZDDP dochodzi z kolei do reakcji między składnikami tych elementów a produktami rozkładu wiązań siarki i fosforu, prowadzących do powstania siarczku żelaza i siarczku cynku [75, 86]. Wobec tego, obecność wskazanych składników chemicznych potwierdziła aktywne działanie przeciwzużyciowe smaru zawierającego te substancje. Dzięki temu uzyskano lepszy stan powierzchni niż w przypadku dwóch pozostałych smarów bazowych, co stwierdzono wcześniej na podstawie mikroobrazów (rys. 5.48–5.51).

Na wszystkich powierzchniach smarowanych smarami plastycznymi wykryto obecność tlenu. Jego występowanie mogło wynikać z interakcji pomiędzy smarami plastycznymi a podłożem stalowym, prowadzących do procesów utleniania. W ich wyniku mogły powstawać tlenki przylegające do powierzchni analizowanych elementów.

Przy smarowaniu litowymi i wapniowymi smarami plastycznymi zawierającymi heksagonalny azotek boru, na powierzchniach śladów zużycia powstałych na płytkach stalowych (UNMT) i kulach stalowych (aparatury czterokulowej), oprócz składników stalowych elementów układów tribologicznych i bazowych smarów plastycznych, zidentyfikowano obecność boru (tabele 5.37–5.40). Wskazywało to na aktywne oddziaływanie heksagonalnego azotku boru w analizowanych układach ciernych, związane z ochroną powierzchni współpracujących. Najlepszy stan powierzchni, poddanych analizie w niniejszym fragmencie pracy, uzyskano przy zastosowaniu litowych smarów plastycznych zawierających, oprócz heksagonalnego azotku boru, również siarkowany izobutylen i dialkiloditiofosforan cynku. Mikroanaliza składu chemicznego powierzchni smarowanych tymi kompozycjami wykazała obecność boru oraz pierwiastków związanych z aktywnością dwóch wymienionych związków chemicznych, takich jak fosfor, siarka i cynk. Sugerowało to pozytywny efekt wynikający ze współdziałania tych dodatków z cząstkami heksagonalnego azotku boru.

W związku z powyższymi obserwacjami można stwierdzić, że odpowiednio dobrane cząstki heksagonalnego azotku boru (o właściwym stężeniu i granulacji) skutecznie przenikały do strefy tarcia wraz ze smarami, osadzając się na powierzchniach ciernych i tworząc na nich lamelarne warstwy ochronne. Mechanizmy odpowiedzialne za ich skuteczność obejmowały zarówno właściwości strukturalne, jak i procesy zachodzące w strefie kontaktu.

Poszczególne warstwy h-BN składają się z atomów boru i azotu, które są połączone silnymi wiązaniami kowalencyjnymi. Pomiędzy sąsiadującymi warstwami występują jednak słabe oddziaływania międzycząsteczkowe, klasyfikowane jako siły van der Waalsa, co ułatwia ich ścinanie. Struktura ta sprawia, że warstwy h-BN układają się równolegle do kierunku ruchu ślizgowego, co zapewnia zmniejszenie oporów tarcia. Mechanizm smarowania, oparty na ścinaniu warstw, znany jako efekt ścinająco-ślizgowy, jest charakterystyczny dla nanocząstek materiałów o strukturze warstwowej, co wskazano w podrozdziale 1.3. Jednakże mechanizm ten występuje również w przypadku mikrocząsteczek h-BN, ponieważ wynika bezpośrednio z jego struktury krystalicznej.

Mniejsze cząstki, zwłaszcza nanocząstki heksagonalnego azotku boru, wykazywały większą zdolność do przenikania do obszaru kontaktu powierzchni trących, co było szczególnie widoczne w przypadku smarów plastycznych z dodatkiem A. Na powierzchniach smarowanych kompozycjami zawierającymi 3% lub 5% tego rodzaju

h-BN (rys. 5.48–5.51) zaobserwowano mniejsze lokalne uszkodzenia w porównaniu do smarowania kompozycjami bazowymi. Sugerowało to, że cząstki h-BN mogły osadzać się w miejscach ubytków materiału na powierzchniach trących, zmniejszając bezpośredni kontakt nierówności i tym samym redukując opory tarcia oraz zużycie. Efekt ten, związany ze smarowaniem nanocząstkami, określany jako efekt naprawczy, także wymieniono w punkcie 1.3.3.

Podobnie jak w niniejszej analizie, działanie przeciwzużyciowe oraz przeciwtarciowe heksagonalnego azotku boru było wcześniej opisywane w literaturze jako wynik jego osadzania lub adsorpcji na powierzchniach elementów ciernych i tworzenia ochronnych warstw [142, 148]. Takie zjawisko prowadziło do poprawy stanu powierzchni w porównaniu do smarowania kompozycjami bazowymi, które nie zawierały h-BN. Szczególnie nanocząstki wykazywały w tym zakresie większą skuteczność, ponieważ ich mniejsze rozmiary ułatwiały penetrację strefy tarcia [71], co potwierdzono także w bieżących badaniach.

W literaturze pojawiły się również doniesienia o efekcie łożyska kulowego realizowanym przy smarowaniu nanocząstkami heksagonalnego azotku boru [21, 146, 148]. Ten sposób smarowania jest wskazany jako charakterystyczny dla nanocząstek. Tak jak wspomniano w punkcie 1.3.3, dotyczy on cząstek o sferycznym lub quasi-sferycznym kształcie i odnosi się do warunków, w których możliwe jest zachowanie kształtu i sztywności nanocząstek. Forma heksagonalna jest jednak miękką odmianą azotku boru. W oparciu o mikroobrazy cząstek h-BN przedstawione na rysunku 5.4, stwierdzono, że nie miały one sferycznego kształtu. Dodatkowo obciążenia zastosowane w niniejszych badaniach skutkowały znaczącymi naciskami jednostkowymi. Nie wydaje się zatem, aby wspomniany efekt był możliwy w analizowanych przypadkach, choć nie można w pełni wykluczyć lokalnej rotacji cząstek pod wpływem ścinania.

Przeprowadzona analiza mikroskopowa oraz mikroanaliza składu chemicznego potwierdziły wcześniejsze wnioski dotyczące wpływu heksagonalnego azotku boru na właściwości tribologiczne smarów plastycznych. Obserwacje powierzchni śladów zużycia wykazały, że użycie smarów z domieszką h-BN prowadziło do zmniejszenia intensywności zużywania oraz poprawy jednorodności warstwy powierzchniowej, co było zgodne z wcześniejszymi wnioskami dotyczącymi właściwości tribologicznych smarów, przedstawionymi w punktach 5.2.1–5.2.3. Obecność boru na powierzchniach śladów zużycia, stwierdzona w analizach EDS, wskazywała, że cząstki h-BN skutecznie

osadzały się na powierzchniach trących i działały poprzez efekt ścinająco-ślizgowy. Mechanizm ten, w połączeniu z możliwością osadzania się cząstek h-BN w mikrouszkodzeniach, skutkował obniżeniem wartości współczynnika tarcia oraz ograniczeniem zużycia i zacierania elementów ciernych w porównaniu do smarów bazowych. Wyniki te wykazały również korzystne efekty współdziałania h-BN z dodatkami ZDDP i SIB, co było widoczne zarówno w analizie stanu powierzchni, jak i w opisanych wcześniej wynikach badań tribologicznych wykonanych z użyciem UNMT i aparatu czterokulowego.

5.2.5. Podsumowanie

W ramach badań tribologicznych smarów plastycznych przeprowadzono szereg testów, obejmujących różne układy tarciove i zróżnicowane wymuszenia. W pierwszym etapie wykonano badania oporów tarcia i zużycia w ruchu posuwisto-zwrotnym na stanowisku UNMT, stosując dwa warianty testowe różniące się długością skoku ślizgowego, częstotliwością oscylacyjną oraz czasem testu. Następnie przeprowadzono pomiary na aparacie czterokulowym, umożliwiające ocenę właściwości smarnościowych smarów plastycznych. Kolejnym etapem było wyznaczenie charakterystyk Stribeck, które dostarczyły dodatkowych informacji o właściwościach przeciwтарыowych smarów w szerokim zakresie prędkości ślizgowych oraz w różnych warunkach obciążenia układu ciernego, z jednoczesnym odniesieniem do lepkości strukturalnej smaru bazowego. Uzupełnieniem badań tribologicznych była analiza SEM/EDS powierzchni śladów zużycia, umożliwiająca identyfikację mechanizmów działania heksagonalnego azotku boru w analizowanych układach ciernych.

Uzyskane wyniki wykazały, że właściwości tribologiczne smarów plastycznych były złożoną funkcją kilku czynników. Kluczową rolę odgrywał rodzaj smaru bazowego, warunkujący charakterystykę reologiczną kompozycji w określonych warunkach pracy układu ciernego. Istotne znaczenie miały także właściwości fizykochemiczne i stężenie heksagonalnego azotku boru, który w zależności od granulacji i ilości mógł znacząco poprawiać odporność warstwy smarnej na zacieranie i zużywanie oraz wspomagać redukcję oporów tarcia. Ponadto wyniki badań wskazały, że zadawane wymuszenia, w tym rodzaj ruchu, obciążenie, czas trwania testu i prędkość ślizgowa, determinowały efektywność działania smarów plastycznych.

Na podstawie przeprowadzonych badań właściwości tribologicznych smarów plastycznych sformułowano następujące wnioski:

- najkorzystniejsze właściwości tribologiczne uzyskano dla smarów plastycznych zawierających heksagonalny azotek boru z próbki A, charakteryzujący się najmniejszą granulacją i największym udziałem frakcji nanocząstek. Najbardziej korzystne efekty osiągnięto przy stężeniu 3% dodatku A w testach na UNMT oraz 5% w badaniach na aparacie czterokulowym. Niemniej jednak, obie wartości zapewniały zbliżony poziom skuteczności działania dodatku;
- zarówno zbyt niskie (1%), jak i zbyt wysokie (10%) stężenia dodatku A prowadziły do pogorszenia właściwości tribologicznych – odpowiednio z powodu niedostatecznej ilości cząstek w warstwie smarnej oraz efektu ich aglomeracji;
- dodatki B i C, o zbliżonych właściwościach fizykochemicznych, wykazywały nieco gorsze efekty niż dodatek A. Nieznacznie lepsze wyniki uzyskano dla dodatku B, co przypisano jego nieco mniejszej granulacji i bardziej rozwiniętej strukturze porowatej cząstek. Wpływ stężenia tych dodatków był analogiczny jak w przypadku heksagonalnego azotku boru pochodzącego z próbki A;
- najmniejszą skuteczność wykazał dodatek D, zawierający wyłącznie mikrocząstki. Najbardziej korzystne rezultaty osiągnięto przy jego stężeniu równym 1%, natomiast wyższe stężenia prowadziły na ogół do pogorszenia właściwości tribologicznych smaru;
- właściwości tribologiczne były również funkcją rodzaju smaru bazowego i jego lepkości strukturalnej. Smary litowe lepiej sprawdzały się w warunkach testów na UNMT, natomiast wapniowe dawały korzystniejsze wyniki w testach na aparacie czterokulowym, co wynikało z odmiennych warunków pracy układu ciernego i zadawanych wymuszeń;
- najlepsze właściwości tribologiczne odnotowano dla smarów litowych, które zawierały dialkiloditiofosforan cynku oraz siarkowany izobutylen. Szczególnie korzystne okazało się współdziałanie tych związków z odpowiednio dobranym rodzajem i ilością heksagonalnego azotku boru;
- działanie heksagonalnego azotku boru opierało się na mechanizmie ścinająco-ślizgowym, typowym dla tego rodzaju smaru stałego. Mechanizmem wspomagającym działanie dodatku było charakterystyczne – szczególnie dla nanocząstek – wypełnianie mikrouszkodzeń powierzchniowych;

- na podstawie charakterystyk Stribecka sporządzonych dla smarów plastycznych stwierdzono, że smarowanie analizowanymi kompozycjami odbywało się w obszarze dominacji zagęszczacza i typowych warunkach smarowania elastohydrodynamicznego, co odróżniało smary plastyczne od klasycznych olejów smarnych i miało istotny wpływ na sposób formowania warstwy smarnej.

W kolejnym etapie pracy przeprowadzono badania innych właściwości użytkowych smarów plastycznych, obejmujących ich stabilność termiczną, konsystencję oraz stabilność mechaniczną. Dodatkowo wykonano obserwacje mikroskopowe, koncentrując się na rozmieszczeniu nanocząstek i mikrocząstek h-BN w strukturze smarów oraz ich wpływie na układ sieci włókien zagęszczacza. Właściwości te mogły mieć istotne znaczenie dla efektywności działania smarów plastycznych w układach tribologicznych, a tym samym stanowić uzupełnienie dotychczasowych obserwacji.

5.3. Wyniki badań innych właściwości użytkowych smarów plastycznych

5.3.1. Wyniki badań temperatury kroplenia

Badania temperatury kroplenia smarów plastycznych rozpoczęły kolejny etap rozprawy doktorskiej, następujący po eksperymentalnych badaniach tribologicznych. Zgodnie z przyjętą koncepcją pracy ocenie poddano wyselekcjonowane kompozycje, których wybór oparto na wynikach badań właściwości tribologicznych. W związku z tym określono temperaturę kroplenia smarów zawierających 3% i 5% każdego rodzaju heksagonalnego azotku boru. Skrajne stężenia (1% i 10%) zostały pominięte, ponieważ ich właściwości tribologiczne były mniej korzystne, zarówno w testach na aparacie czterokulowym, jak i w obu etapach badań na UNMT. Wyjątek stanowiła próbka D, dla której najlepsze rezultaty uzyskiwano na ogół przy stężeniu 1%. Mimo to, dla zasady porównywalności, zastosowano jednakowe stężenia (3% i 5%) każdego dodatku.

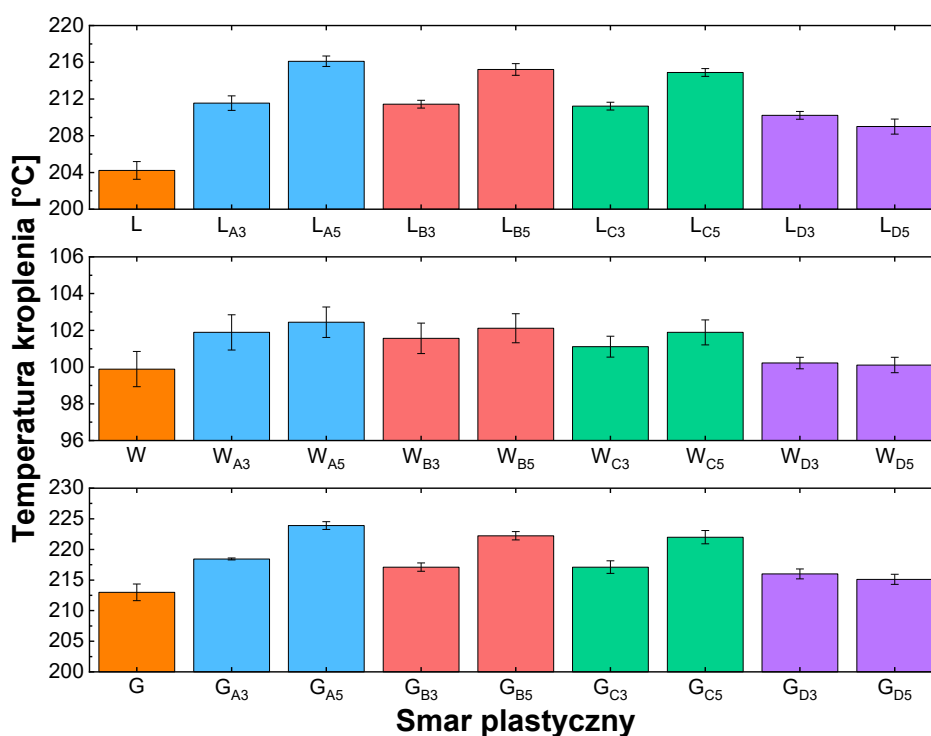
Wartości temperatury kroplenia T_k określone dla analizowanych kompozycji zebrano w tabeli 5.41. Na rysunku 5.60 przedstawiono te wartości z podziałem na grupy smarów plastycznych. Wszystkie uzyskane temperatury kroplenia mieściły się w zakresie powtarzalności określonym w normie [106].

Temperatura kroplenia bazowego smaru wapniowego wynosiła 99,9°C. Bazowe smary litowe wykazywały ponad dwukrotnie wyższe wartości tego parametru – dla smaru litowego L było to 204,2°C, natomiast dla smaru litowego G 213,0°C. Podczas badań temperatury kroplenia smarów wapniowych zaobserwowano formowanie kropli

z wlekącą się nitką, natomiast w przypadku smarów litowych powstawała wyraźnie wydzielona kropla. Było to związane z rodzajem zagęszczacza oraz jego właściwościami fizykochemicznymi, które determinowały proces topnienia struktur mydlanych. Wprowadzenie heksagonalnego azotku boru do smarów bazowych skutkowało wzrostem temperatury kroplenia, niezależnie od stężenia i granulacji tego dodatku.

Tabela 5.41. Wyniki badania temperatury kroplenia smarów plastycznych

Oznaczenie smaru plastycznego	Smar litowe (L)		Smary wapniowe (W)		Smary litowe (G)	
	T_k [°C]	σ	T_k [°C]	σ	T_k [°C]	σ
Smar bazowy	204,2	1,0	99,9	1,0	213,0	1,4
A3	211,6	0,8	101,9	1,0	218,4	0,2
A5	216,1	0,6	102,4	0,8	223,9	0,6
B3	211,4	0,4	101,6	0,8	217,1	0,7
B5	215,2	0,6	102,1	0,8	222,2	0,7
C3	211,2	0,4	101,1	0,6	217,1	1,0
C5	214,9	0,4	101,9	0,7	222,0	1,1
D3	210,2	0,4	100,2	0,3	216,0	0,8
D5	209,0	0,8	100,1	0,4	215,1	0,8



Rys. 5.60. Porównanie wartości temperatury kroplenia smarów plastycznych

W przypadku smarów litowych wzrost temperatury kroplenia wynosił od 4,8°C do 11,9°C, co odpowiadało zmianie o około 2,4–5,8% względem próbki bazowej. Najwyższą wartość tego parametru odnotowano dla kompozycji L_{A5} i wynosiła ona 216,1°C. Kolejne pod względem stabilności termicznej były smary L_{B5} i L_{C5}, dla których uzyskano odpowiednio 215,2°C oraz 214,9°C. Mniejsze wartości osiągnięto dla smarów

litowych zawierających 3% tych dodatków. Odwrotną tendencję zaobserwowano w przypadku kompozycji zawierających dodatek D – wyższą temperaturę kroplenia uzyskano dla smaru L_{D3} (210,2°C).

W przypadku smarów wapniowych wzrost temperatury kroplenia względem próbki bazowej wynosił od 0,2°C do 2,5°C, co odpowiadało względnej zmianie na poziomie 0,2–2,5%. Najwyższą temperaturę kroplenia (102,4°C) w tej grupie odnotowano dla kompozycji W_{A5} . Nieco mniejsze wartości uzyskano dla pozostałych próbek zawierających dodatki A, B oraz C – ich zakres wynosił od 101,1°C do 102,1°C. Wśród tych kompozycji niższą stabilnością termiczną charakteryzowały się smary wapniowe zawierające 3% tych rodzajów h-BN. Natomiast temperatura kroplenia smarów z domieszką dodatku D była jeszcze niższa i wynosiła maksymalnie 100,2°C dla kompozycji L_{D3} . W przypadku smarów wapniowych zaobserwowane różnice mieściły się jednak w granicach normatywnej precyzji metody badawczej (tabela 4.3). W związku z tym wpływ nanocząstek i mikrocząstek heksagonalnego azotku boru na temperaturę kroplenia smaru wapniowego uznano za nieznaczący.

Wartości temperatury kroplenia smarów litowych zawierających siarkowany izobutylen, dialkiloditiofosforan cynku oraz h-BN były wyższe o 2,1°C do 10,9°C względem próbki bazowej, co stanowiło wzrost o 1,0–5,1%. Najwyższą temperaturę kroplenia (223,9°C) w tej grupie odnotowano dla kompozycji G_{A5} . Nieco niższe wartości uzyskano dla smarów G_{B5} i G_{C5} , których stabilność termiczna, wyrażona była temperaturą kroplenia, wynoszącą odpowiednio 222,2°C oraz 222,0°C. Niższe wartości osiągnięto dla smarów zawierających te dodatki w ilości 3%. Natomiast odwrotna tendencja dotyczyła smarów z domieszką heksagonalnego azotku boru pochodzącego z próbki D, gdzie większą temperaturę (216,0°C) uzyskano dla smaru G_{D3} . Temperatura kroplenia smarów litowych z dodatkami wprowadzonymi przez producenta była wyższa niż analogicznych kompozycji litowych bez tych dodatków. Mogło to wynikać z dobrej stabilności termicznej dialkiloditiofosforanu cynku oraz siarkowanego izobutyleny, na którą zwrócono uwagę w punkcie 3.3.1.

Temperatura kroplenia smaru plastycznego była przede wszystkim związana z procesem topnienia zagęszczacza i stanowiła cechę charakterystyczną smaru bazowego. Mimo to, wprowadzenie cząstek h-BN przyczyniło się do jej wzrostu zarówno w smarach litowych, jak i wapniowych. Jednak w przypadku smarów wapniowych, które wykazywały większą lepkość strukturalną, zaobserwowane zmiany były mniej

wyraźne. Mogło to sugerować, że bardziej zwarta struktura tych smarów była mniej podatna na modyfikacje związane z dodaniem h-BN.

Niezależnie od rodzaju smaru bazowego, najwyższe wartości temperatury kroplenia uzyskano dla kompozycji z dodatkiem A, który charakteryzował się najmniejszą granulacją oraz największym udziałem frakcji nanocząstek (tabela 5.2). Wartości temperatury kroplenia smarów plastycznych zawierających dodatki B i C były bardzo zbliżone dla obu stężeń heksagonalnego azotku boru i nieznacznie niższe od wyników uzyskanych dla smarów plastycznych z dodatkiem A. Spośród dwóch ocenianych stężeń większe wartości temperatury kroplenia odnotowano dla smarów zawierających 5% heksagonalnego azotku boru, z wyjątkiem próbek z dodatkiem D, dla których zaobserwowano odwrotną tendencję.

Nanocząstki i mikrocząstki pochodzące z dodatku A, dzięki niewielkim rozmiarom oraz rozwiniętej strukturze porowatej, mogły skutecznie zagęszczać strukturę smaru poddanego ogrzewaniu. Prawdopodobnie osadzały się one na włóknach mydlanych oraz w przestrzeniach między nimi, pozostając rozproszone w fazie olejowej. Takie rozmieszczenie sprzyjało zwiększeniu efektywnej lepkości oleju bazowego jak i związaniu struktury smaru, co ograniczało jego upłynnianie w podwyższonych temperaturach. Większe cząstki wykazywały mniejszą zdolność do tego rodzaju oddziaływań, dlatego niższy udział frakcji nanocząstek w dodatkach B i C tłumaczył nieco słabszą stabilność termiczną tych smarów. Spośród dodatków o zbliżonej granulacji (B i C), wyższą stabilność termiczną odnotowano w przypadku smarów zawierających h-BN pochodzący z próbki B, który charakteryzował się większą powierzchnią właściwą oraz całkowitą objętością porów (tabela 5.3). Największą granulację miał dodatek D, zawierający wyłącznie mikrocząstki. Ze względu na rozmiar mogły one mieć trudności z osadzaniem się w strukturze przestrzennej smarów, a nawet ją zaburzać, co skutkowało obniżeniem ich odporności termicznej w stosunku do kompozycji zawierających inne rodzaje h-BN.

Kluczowe okazały się zatem zarówno rozmiar cząstek, jak i ich porowatość, warunkujące zdolność do integracji z matrycą smaru. Mechanizmy te mogły prowadzić do wzrostu temperatury kroplenia oraz ograniczenia degradacji termicznej. Zależności te znalazły również potwierdzenie w literaturze tematu [143], gdzie wskazano, że nanocząstki h-BN o rozbudowanej strukturze porowatej mogą poprawiać stabilność termiczną smarów plastycznych.

W kształtowaniu temperatury kroplenia smarów plastycznych istotną rolę odgrywały także inne właściwości heksagonalnego azotku boru, takie jak duża stabilność termiczna oraz bardzo dobra przewodność cieplna. Mogły one sprzyjać równomiernemu rozkładowi ciepła w próbce smaru podczas ogrzewania, co ograniczało proces degradacji termicznej smaru, prowadząc do wzrostu jego temperatury kroplenia i poprawy stabilności termicznej.

Uzyskane wyniki miały istotne znaczenie praktyczne, ponieważ wyższa temperatura kroplenia może przekładać się na lepszą stabilność smaru w podwyższonych temperaturach pracy, co zwiększa jego potencjalne zastosowanie w układach ciernych pracujących w warunkach wysokich obciążeń termicznych.

5.3.2. Wyniki badań konsystencji i stabilności mechanicznej

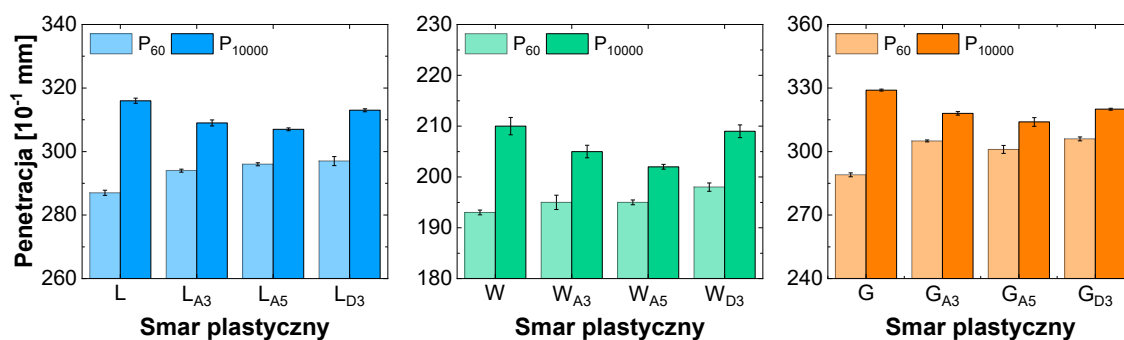
Drugim etapem badań nad innymi właściwościami użytkowymi smarów plastycznych były pomiary penetracji. Na podstawie uzyskanych wyników określono klasę konsystencji wybranych smarów oraz ich stabilność mechaniczną. Ze względu na ograniczenia sprzętowe i konieczność użycia znacznych ilości smaru do oznaczenia penetracji przy użyciu stożka w pełnej skali, liczba badanych próbek została ograniczona.

Pomiary przeprowadzono dla smarów plastycznych zawierających 3% i 5% h-BN pochodzącego z próbki A. Kompozycje te wykazały najlepsze właściwości tribologiczne oraz najwyższe wartości temperatury kroplenia. Dodatkowo, w celach porównawczych, analizie poddano także smary zawierające 3% dodatku D, który cechował się istotnie odmiennym rozkładem granulometrycznym (rys. 5.5) oraz znacznie mniej rozwiniętą porowatością cząstek (tabela 5.3) w porównaniu do dodatku A.

Wyniki badania penetracji po ugniataniu P_{60} oraz po przedłużonym ugniataniu P_{10000} zestawiono w tabeli 5.42. Obie liczby penetracji, będące średnimi z trzech pomiarów, zostały zaokrąglone do całości. Na podstawie penetracji po ugniataniu określono klasę konsystencji smarów plastycznych według wytycznych NLGI. Rezultaty badań, z podziałem na grupy smarów plastycznych, przedstawiono na rysunku 5.61. W tabeli 5.42 zamieszczono również stabilność mechaniczną S_{mech} smarów plastycznych, wyznaczoną zgodnie z zależnością 4.15 jako różnica między penetracją P_{10000} a penetracją po ugniataniu P_{60} . Obliczone wartości stabilności mechanicznej przedstawiono na rysunku 5.62. We wszystkich przypadkach uzyskane wyniki penetracji mieściły się w zakresie powtarzalności określonym w normie [103].

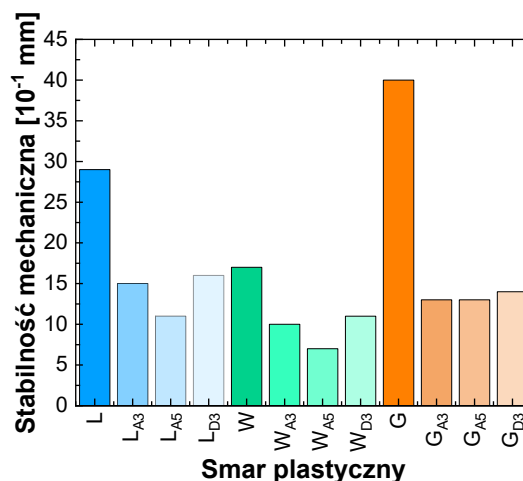
Tabela 5.42. Wyniki badania konsystencji i stabilności mechanicznej smarów plastycznych

Smar plastyczny	P ₆₀ w 25°C [10 ⁻¹ mm]			P ₁₀₀₀₀ w 25°C [10 ⁻¹ mm]		Stabilność mechaniczna [10 ⁻¹ mm]
	P ₆₀	σ	Klasa NLGI	P ₁₀₀₀₀	σ	
L	287	0,8	2	316	0,8	29
L _{A3}	294	0,5	2	309	0,9	15
L _{A5}	296	0,5	1,5	307	0,5	11
L _{D3}	297	1,4	1,5	313	0,5	16
W	193	0,5	4	210	1,7	17
W _{A3}	195	1,4	4	205	1,3	10
W _{A5}	195	0,5	4	202	0,5	7
W _{D3}	198	0,8	4	209	1,3	11
G	289	0,9	2	329	0,5	40
G _{A3}	305	0,5	1,5	318	0,8	13
G _{A5}	301	1,9	1,5	314	2,1	13
G _{D3}	306	0,9	1,5	320	0,5	14



Rys. 5.61. Porównanie wartości penetracji smarów plastycznych po ugniataniu

P₆₀ i po przedłużonym ugniataniu P₁₀₀₀₀ w temperaturze 25°C



Rys. 5.62. Porównanie stabilności mechanicznej smarów plastycznych

Wszystkie smary wapniowe zostały przypisane do klasy 4, ponieważ ich liczba penetracji mieściła się w przedziale od 193 do 198. Oznaczało to, że należały do smarów o gęstej konsystencji. W przypadku smarów litowych, próbki L i L_{A3} wykazały liczbę penetracji wynoszącą odpowiednio 287 i 294 jednostki, co pozwoliło przyporządkować je do klasy 2. Kompozycje L_{A5} oraz L_{D3} charakteryzowały się nieco wyższymi

wartościami liczby penetracji, wynoszącymi odpowiednio 296 i 297 jednostek. Jako że wartości te znajdowały się pomiędzy klasami 1 i 2, smary te przyporządkowano do klasy pośredniej (1,5). Bazowy smar litowy z dodatkami ZDDP i SIB również został przypisany do klasy 2. Smary litowe zawierające te dodatki oraz heksagonalny azotek boru wykazywały wartości liczby penetracji w zakresie od 301 do 306, dlatego przypisano je do klasy 1,5. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że wszystkie badane smary litowe można było uznać za co najmniej miękkie.

Większe wartości penetracji odnotowane dla smarów litowych wskazywały, że były one mniej odporne na oddziaływanie mechaniczne w porównaniu do smarów wapniowych. Smary wapniowe charakteryzowały się większą lepkością strukturalną w szerokim zakresie szybkości ścinania ($1\text{--}100\text{ s}^{-1}$), co mogło przekładać się na ich większą odporność na odkształcenie mechaniczne. Smary litowe zawierające dialkyloditiofosforan cynku i siarkowany izobutylen wykazywały większe wartości penetracji w porównaniu do smarów litowych, które nie zawierały tych dodatków. Wprowadzenie wymienionych substancji ciekłych, stanowiących około 1,3% składu smaru, wpłynęło na zmniejszenie jego lepkości strukturalnej, co udowodniono w punkcie 5.1.2. Obecność ZDDP i SIB przyczyniła się zatem do zmiękczenia smaru, co skutkowało zwiększeniem wartości penetracji.

Wartości P_{10000} były większe od wartości P_{60} , co wynikało z różnicy w czasie ugniatania – w pierwszym przypadku trwało ono około 167 minut, a w drugim około minuty. Długotrwałe oddziaływanie mechaniczne (przedłużone ugniatanie) prowadziło do większej degradacji struktury smaru i skutkowało wzrostem penetracji.

Penetracja po ugniataniu zwiększyła się po zastosowaniu h-BN o 7–10 jednostek w przypadku smarów litowych, o 2–5 jednostek dla smarów wapniowych i o 12–17 jednostek dla smarów litowych z dodatkami ZDDP i SIB. Względne zmiany wartości P_{60} w odniesieniu do próbki bazowej wynosiły 2,6–3,5% dla smarów litowych, 0,9–2,4% dla smarów wapniowych oraz 4,2–6,1% dla smarów litowych z dodatkami. Odwrotną tendencję odnotowano dla penetracji po przedłużonym ugniataniu. Wartości P_{10000} uzyskane dla smarów z zawartością h-BN były mniejsze niż dla smarów bazowych, odpowiednio o 3–9 jednostek dla smarów litowych, 1–8 jednostek dla smarów wapniowych i 9–15 jednostek dla smarów litowych z dodatkami. Oznaczało to zmniejszenie wartości P_{10000} w odniesieniu do próbki bazowej o 1,1–3,0% wśród smarów litowych, 0,8–4,1% wśród smarów wapniowych oraz 2,7–4,8% wśród smarów litowych z dodatkami ZDDP i SIB.

Prawdopodobnie podczas mechanicznego mieszania smarów plastycznych z h-BN doszło do modyfikacji ich struktury przestrzennej. Możliwe, że było to związane z tiksotropową naturą smarów plastycznych, w przypadku których, pod wpływem ścinania generowanego przez mieszanie, dochodzi do zmniejszenia lepkości strukturalnej. W takich warunkach cząstki heksagonalnego azotku boru zostały osadzone w strukturze kompozycji bazowych. Z uwagi na to, że zmiany strukturalne w smarach plastycznych, powstałe w wyniku ścinania, są odwracalne tylko w pewnym zakresie, smary przygotowane w ten sposób nie odzyskały w pełni swojej pierwotnej konsystencji. Sugerowały to wartości P_{60} uzyskane dla smarów z domieszką heksagonalnego azotku boru (rys. 5.61).

Wpływ oddziaływania mechanicznego na konsystencję smaru plastycznego został złagodzony w wyniku zdyspergowania h-BN w smarach bazowych. Podczas długotrwałego ugniatania cząstki h-BN, obecne w sieci przestrzennej smaru, mogły przyczynić się do jej zagęszczenia, co z kolei poprawiło odporność smaru na odkształcenia mechaniczne. W efekcie zastosowanie heksagonalnego azotku boru wpłynęło na poprawę stabilności mechanicznej litowych i wapniowych smarów plastycznych (rys. 5.62).

Największą odporność na oddziaływanie mechaniczne wykazały smary wapniowe, w przypadku których zmiany penetracji, wyrażone wartością S_{mech} wyniosły od 7 do 17 jednostek. Dla smarów litowych wartości te wynosiły od 11 do 29 jednostek, a dla smarów litowych z dodatkami od 13 do 40 jednostek. Mogło to być związane z bardziej zwartą konsystencją bazowego smaru wapniowego oraz jego wyższą lepkością strukturalną, która w szerokim zakresie szybkości ścinania była większa niż w przypadku smarów litowych. Takie cechy smaru wapniowego mogły przyczyniać się do jego większej odporności na degradację mechaniczną podczas długotrwałego ugniatania.

Najmniejszą stabilność mechaniczną spośród wszystkich smarów plastycznych wykazał smar bazowy G. Liczba penetracji po ugniataniu dla tego smaru, zawierającego dialkiloditiofosforan cynku i siarkowany izobutylen, była zbliżona do wartości uzyskanej dla bazowego smaru litowego L, a różnica wynosiła zaledwie dwie jednostki. Jednak przy długotrwałym ugniataniu zwiększyła się ona do 13 jednostek, co wskazywało na większą podatność tego smaru na degradację mechaniczną. Wynikało to z faktu, że smar litowy G charakteryzował się najmniejszą lepkością strukturalną spośród wszystkich baz.

W każdej grupie smarów plastycznych największą stabilność mechaniczną wykazały kompozycje zawierające 5% dodatku A. Cząstki tego rodzaju heksagonalnego

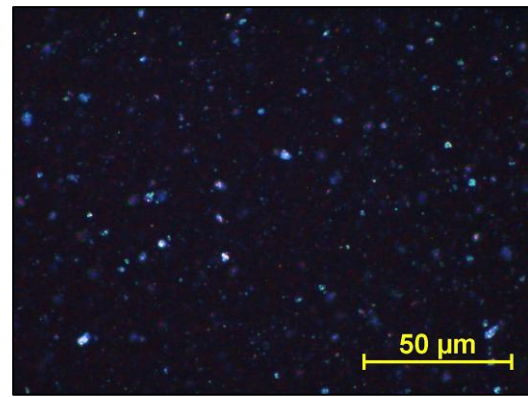
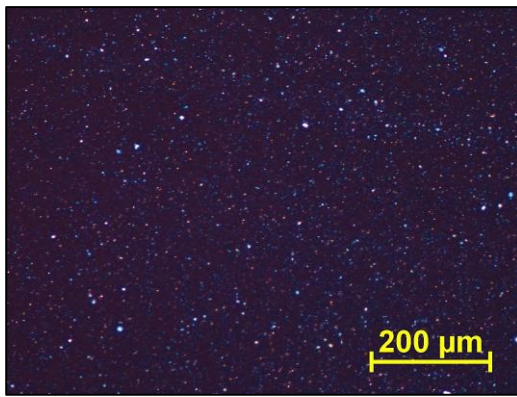
azotku boru, o średnim rozmiarze 130 nm i rozwiniętej porowatości, mogły skutecznie osadzać się w strukturze smarów bazowych, wiążąc się z włóknami mydlanymi oraz rozpraszając w matrycy olejowej. Taka integracja nanocząstek ze smarem, wcześniej wskazana jako czynnik wpływający na temperaturę kroplenia, mogła również przyczynić się do zwiększenia odporności na długotrwałe odkształcenia mechaniczne. Dzięki temu smary z dodatkiem A były mniej podatne na degradację strukturalną podczas długotrwałego działania naprężeń ścinających. Z kolei dodatek D, zawierający wyłącznie mikrocząstki o średnim rozmiarze 6985 nm i charakteryzujący się mniej rozbudowaną strukturą porowatą niż dodatek A, w mniejszym stopniu poprawiał stabilność mechaniczną smarów plastycznych. Mimo to, smary z jego zawartością wykazały lepszą stabilność mechaniczną niż smary bazowe, co sugerowało, że nawet większe cząstki h-BN mogły częściowo wspomagać odporność smaru na odkształcenia mechaniczne, choć ich zdolność do integracji z matrycą smaru była ograniczona.

5.3.3. Wyniki badań mikroskopowych struktury smarów plastycznych

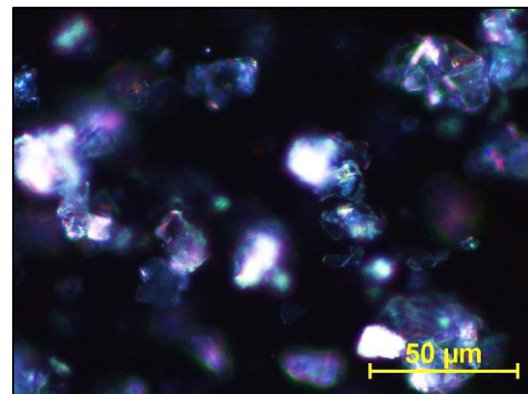
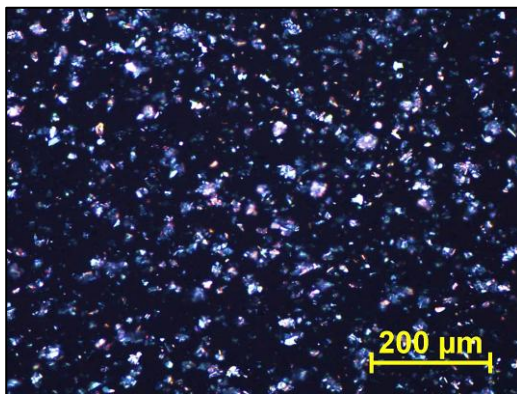
W celu oceny wpływu nanocząstek i mikrocząstek heksagonalnego azotku boru na strukturę litowych i wapniowych smarów plastycznych przeprowadzono obserwacje mikroskopowe. Obejmowały one analizy z wykorzystaniem mikroskopu świetlnego, które umożliwiły ocenę rozmieszczenia cząstek h-BN w strukturze smarów plastycznych, oraz analizy z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego, dzięki którym rozpoznano strukturę zagęszczaczy tych smarów. Dobór tych metod był podyktowany koniecznością określenia wspomnianego wpływu cząstek h-BN w obecności oleju bazowego (mikroskopia świetlna) oraz po jego ekstrakcji (SEM).

Badania z wykorzystaniem mikroskopu świetlnego przeprowadzono dla litowych i wapniowych smarów plastycznych zawierających 3% heksagonalnego azotku boru pochodzącego z próbek A i D. Obrazowanie za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego wykonano dla tych samych smarów oraz dla bazowych smarów L i W.

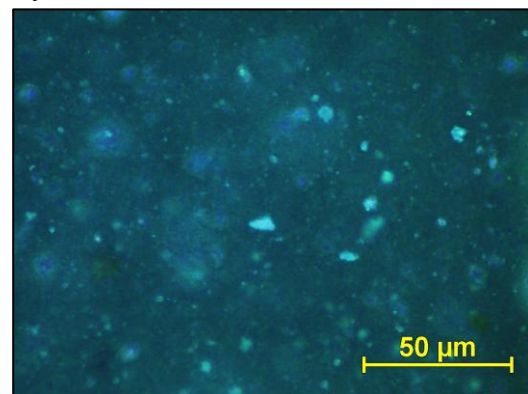
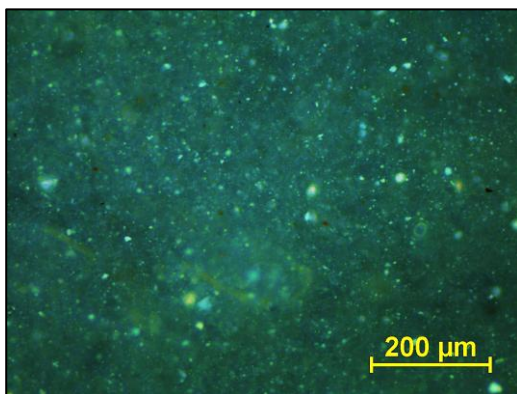
Obrazy uzyskane za pomocą mikroskopu świetlnego przedstawiono na rysunku 5.63. Zgodnie z metodyką (punkt 4.3.3), wykorzystano zjawisko polaryzacji światła. Badania tą techniką nie obejmowały próbek bazowych, ponieważ uzyskanie odpowiedniego kontrastu między fazą olejową a zagęszczaczem okazało się niemożliwe.



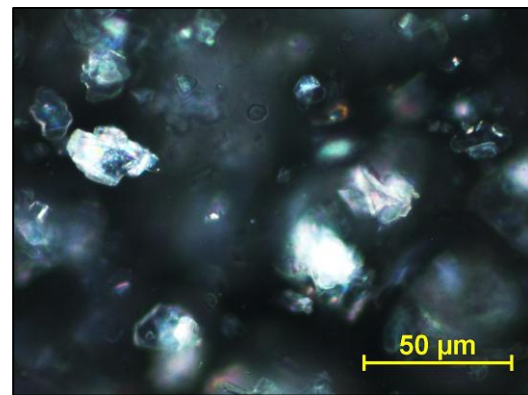
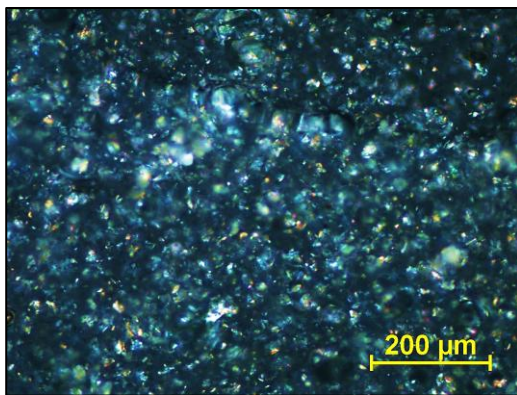
Smar litowy L_{A3}



Smar litowy L_{D3}



Smar wapniowy W_{A3}



Smar wapniowy W_{D3}

Rys. 5.63. Rozmieszczenie cząstek heksagonalnego azotku w strukturze smarów plastycznych

Podobne trudności wystąpiły również w próbnym obserwacjach zrealizowanych w trybie środowiskowym skaningowego mikroskopu elektronowego. Podczas analizy uzyskanych obrazów należało uwzględnić, że warstwa smaru plastycznego, mimo starannego przygotowania (rys. 4.22), miała zróżnicowaną topografię. W konsekwencji intensywność światła emitowanego przez wzbudzone cząstki heksagonalnego azotku boru mogła być nierównomierna.

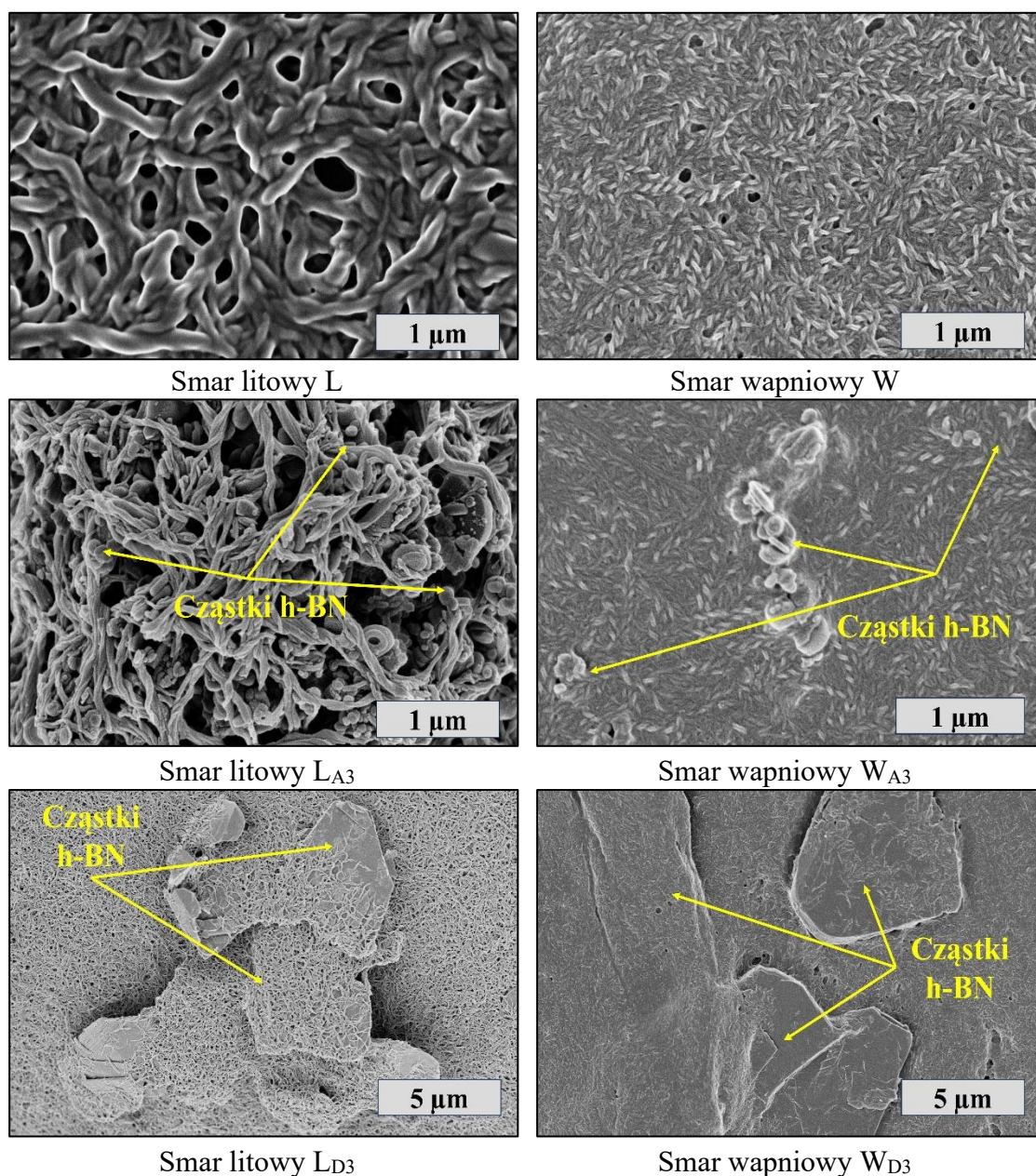
Rozmieszczenie cząstek h-BN w strukturze smarów, w obecności oleju bazowego, było równomierne dla obu rodzajów tego dodatku. Ich ułożenie było determinowane przez układ sieci włókien zagęszczających w smarach litowych i wapniowych. Cząstki h-BN pochodzące z próbki A, o średnim rozmiarze 130 nm oraz rozwiniętej porowatości, w dużej liczbie osadzały się w strukturze smarów, prawdopodobnie pomiędzy włóknami zagęszczaczy oraz w matrycy olejowej. Natomiast cząstki h-BN z próbki D, widoczne na obrazach jako formy krystaliczne, miały trudności z osadzeniem się między włóknami zagęszczaczy, co wynikało z ich dużych rozmiarów (ich średnia średnica zastępcza wynosiła 6985 nm).

Obrazowanie za pomocą SEM przeprowadzono po ekstrakcji oleju bazowego ze smarów plastycznych. Pewnym ograniczeniem były różnice w topografii uzyskanej warstwy zagęszczacza, który pozostał na siatce stalowej w postaci proszku. Należy podkreślić, że obrazy przedstawiały strukturę sieci utworzoną przez włókna środków zagęszczających w układzie dwuwymiarowym, podczas gdy smar plastyczny z natury posiada strukturę przestrzenną, trójwymiarową. Także to ograniczenie metody obrazowania należało uwzględnić w analizie. Mikrostrukturę zagęszczaczy smarów plastycznych po ekstrakcji oleju przedstawiono na rysunku 5.64.

Struktura zagęszczaczy smarów plastycznych była jednorodna. Zagęszczacz smaru litowego składał się z krótkich, cienkich włókien o dużym stopniu splątania. Natomiast włókna środka zagęszczającego smaru wapniowego były bardziej zagregowane i gęsto splecione, co sprawiało, że struktura tego zagęszczacza była bardziej zwarta. Dodatkowo, włókna zagęszczacza wapniowego miały mniejsze wymiary niż włókna zagęszczacza litowego.

Obserwacje potwierdziły, że cząstki h-BN osadzały się w strukturze smarów plastycznych, która została utworzona w wyniku ich zagęszczania. Rozmieszczenie cząstek heksagonalnego azotku boru było zdeterminowane przez przestrzenną sieć utworzoną przez włókna środka zagęszczającego. W smarze litowym L_{A3} cząstki h-BN były dobrze rozproszone w strukturze zagęszczacza i osadzały się między włóknami,

natomiast w smarze wapniowym W_{A3} cząstki h-BN były rozmieszczone mniej równomiernie i tworzyły bardziej skupione obszary. Wynikało to z ograniczonej przestrzeni między włóknami zagęszczacza wapniowego.



Rys. 5.64. Mikrostruktura zagęszczaczy smarów plastycznych

Po dodaniu do smarów cząstek h-BN pochodzących z próbki A o średniej średnicy 130 nm, struktura zagęszczaczy smarów nie uległa znaczącej zmianie, w aspekcie charakterystyki włókien i ich splątania. Ze względu na swoje niewielkie rozmiary (tabela 5.2), cząstki te z łatwością osadzały się pomiędzy włóknami tworzącymi sieć przestrzenną smarów plastycznych. Układ sieci zagęszczacza sprawiał, że zjawisko to było lepiej widoczne w przypadku smaru litowego, który miał bardziej otwartą

strukturę. W smarze wapniowym, cechującym się silnym zagregowaniem włókien, nawet te drobne cząstki h-BN miały trudności z ulokowaniem się pomiędzy włóknami.

Jednocześnie należy zauważyć, że część cząstek h-BN mogła być swobodnie osadzona w matrycy olejowej, a nie bezpośrednio związana z siecią zagęszczacza. Cząstki te mogły zostać usunięte w procesie ekstrakcji oleju, co miało szczególne znaczenie w przypadku smaru wapniowego. W jego strukturze cząstki dodatku A w większości znajdowały się prawdopodobnie w matrycy olejowej, a tylko większe zgrupowania cząstek h-BN mogły się osadzić w silnie zagregowanej strukturze zagęszczacza, co było widoczne na obrazach SEM. W efekcie, faktyczna obecność cząstek h-BN w smarze wapniowym mogła być większa, niż sugerowały uzyskane obrazy, ponieważ część tych cząstek została usunięta w trakcie przygotowania próbki.

Z kolei cząstki pochodzące z próbki D, o średniej średnicy ekwiwalentnej wynoszącej 6985 nm, miały trudności z ulokowaniem się w strukturze smarów plastycznych. W smarze litowym LD₃ oraz w smarze wapniowym WD₃ cząstki tego dodatku, wykazujące płytkową budowę, nie były dobrze rozproszone w strukturze smaru. Aby mogły osadzić się w sieci włókien, konieczna była lokalna deformacja tej sieci, co mogło istotnie wpływać na właściwości smaru.

Na podstawie przeprowadzonych obserwacji mikroskopowych można stwierdzić, że sposób rozmieszczenia cząstek heksagonalnego azotku boru w strukturze smarów bazowych odgrywał kluczową rolę w kształtowaniu ich właściwości tribologicznych, stabilności termicznej oraz mechanicznej.

W smarach zawierających dodatek A, nanocząstki i mikrocząstki h-BN były równomiernie rozmieszczone w sieci zagęszczacza, co mogło ułatwiać ich dystrybucję do strefy tarcia. W efekcie cząstki h-BN skuteczniej osadzały się na powierzchniach współpracujących, przyczyniając się do obniżenia współczynnika tarcia i redukcji zużycia, czego dowodziły wyniki wcześniejszych badań tribologicznych. Efektywne rozmieszczenie cząstek było kluczowe dla mechanizmów smarowania opartych na efekcie ścinająco-ślizgowym oraz wypełnianiu mikrouszkodzeń. W przypadku dodatku D, który składał się z większych cząstek o płytkowej morfologii, rozmieszczenie w smarze było mniej jednorodne, a osadzanie ich w sieci zagęszczacza było utrudnione. Mogło to ograniczać skuteczność smarowania i tłumaczyło mniej korzystne wyniki tribologiczne uzyskane dla smarów zawierających ten dodatek. W smarach wapniowych dodatkowym czynnikiem ograniczającym wpływ h-BN mogła być zwarta struktura

zagęszczacza oraz większa lepkość strukturalna, które utrudniały swobodne wnikanie cząstek do smaru i w konsekwencji ich osadzanie się na powierzchniach ciernych.

Oprócz wpływu na właściwości tribologiczne, sposób rozmieszczenia cząstek h-BN w smarach plastycznych odgrywał istotną rolę w kształtowaniu ich stabilności termicznej i mechanicznej. W smarach zawierających dodatek A nanocząstki były dobrze zintegrowane z siecią zagęszczacza, co przyczyniało się do poprawy stabilności termicznej i mechanicznej. Szczególnie widoczne było to w smarach litowych, gdzie bardziej otwarta struktura zagęszczacza umożliwiała lepszą dyspersję cząstek i ich skuteczniejsze związanie ze smarem. Smary wapniowe, ze względu na bardziej zwartą i zagregowaną strukturę zagęszczacza oraz większą lepkość strukturalną, były mniej podatne na zmiany spowodowane obecnością nanocząstek h-BN. W konsekwencji, w tych smarach efekt wzrostu temperatury kroplenia i poprawy stabilności mechanicznej był mniej wyraźny. W przypadku dodatku D, większe cząstki nie integrowały się efektywnie ze strukturą smaru, co ograniczało ich wpływ na właściwości tribologiczne i skutkowało mniejszą poprawą stabilności termicznej i mechanicznej w porównaniu do pozostałych dodatków zawierających nanocząstki.

Ostatecznie, uzyskane wyniki stanowiły dowód, że sposób integracji cząstek heksagonalnego azotku boru ze strukturą smaru miał kluczowe znaczenie dla kształtowania jego właściwości użytkowych, w tym tribologicznych.

5.3.4. Podsumowanie

W tej części rozprawy dokonano analizy temperatury kroplenia, konsystencji oraz stabilności mechanicznej bazowych smarów plastycznych i kompozycji z dodatkiem heksagonalnego azotku boru. Dodatkowo przeprowadzono szczegółowe obserwacje struktury wewnętrznej wybranych smarów plastycznych. Na podstawie uzyskanych wyników sformułowano następujące wnioski:

- wpływ heksagonalnego azotku boru na konsystencję, stabilność termiczną i stabilność mechaniczną smarów plastycznych był zdeteminowany rodzajem smaru bazowego, a w szczególności środkiem wykorzystanym do zagęszczania bazowego oleju mineralnego i jego właściwościami;
- zwiększenie temperatury kroplenia nastąpiło w wyniku zdyspergowania w smarach bazowych cząstek heksagonalnego azotku boru. Było to efektem obecności tych cząstek w strukturze smarów, która mogła przyczynić się

do zwiększenia efektywnej lepkości oleju bazowego i lepszego związania struktury smaru. Istotne znaczenie miały także bardzo dobra przewodność cieplna h-BN oraz jego duża stabilność termiczna;

- zmiany konsystencji smarów plastycznych spowodowane wprowadzeniem heksagonalnego azotku boru były wynikiem procesu mieszania mechanicznego, niezbędnego do osadzenia tych cząstek w strukturze smarów plastycznych;
- dla części smarów litowych z domieszką h-BN odnotowano zmianę klasy konsystencji w porównaniu z kompozycją bazową. W przypadku smarów wapniowych takich zmian nie stwierdzono;
- zdyspergowanie cząstek h-BN w smarach zwiększyło ich odporność na odkształcenia pod wpływem długotrwałego oddziaływania mechanicznego (przedłużone ugniatanie), co mogło być rezultatem zagęszczenia struktury smarów przez te cząstki;
- największą stabilnością termiczną i mechaniczną w każdej grupie smarów plastycznych cechowały się kompozycje zawierające 5% dodatku A;
- lepkość strukturalna smarów bazowych miała istotny wpływ na ich właściwości użytkowe – smary wapniowe, wykazujące wyższą lepkość w szerokim zakresie szybkości ścinania, cechowały się większą odpornością na degradację struktury, podczas gdy smary litowe z dodatkami ZDDP i SIB, o niższej lepkości, były bardziej podatne na odkształcenia mechaniczne i wykazywały niższą stabilność termiczną;
- sposób dyspersji cząstek heksagonalnego azotku boru w smarach litowych i wapniowych był zdeterminowany przez strukturę przestrzenną sieci włókien mydlanych. Miało to istotne znaczenie dla właściwości użytkowych smarów, w tym ich stabilności mechanicznej, termicznej oraz właściwości tribologicznych.

6. Podsumowanie wyników badań i ich analizy

Przedmiotem niniejszej dysertacji była ocena wpływu heksagonalnego azotku boru na właściwości tribologiczne litowych i wapniowych smarów plastycznych. W tym celu zrealizowano program badań eksperymentalnych, określony szczegółowo w punkcie 3.2.

Pierwszy etap badań obejmował analizę właściwości fizykochemicznych heksagonalnego azotku boru. Pomiary wykonano z użyciem rekomendowanych technik badawczych. W ich wyniku ustalono, że obiektami analizy były cztery rodzaje heksagonalnego azotku boru, różniące się pod względem udziału frakcji nanocząstek i mikrocząstek. Materiały te cechowały się także odmienną porowatością, określoną przez powierzchnię właściwą, całkowitą objętość porów oraz rozmiar tych porów. Dobór tak zróżnicowanych obiektów badawczych umożliwił realizację celów dysertacji.

W rozprawie wielokrotnie akcentowano znaczenie analizy właściwości fizykochemicznych h-BN w kontekście późniejszej oceny jego wpływu na właściwości smarów plastycznych. Temat ten znalazł odzwierciedlenie w artykule [124], opracowanym podczas realizacji pracy. Przedstawiono w nim nowatorskie podejście, wdrożone w niniejszej dysertacji, polegające na kompleksowej ocenie właściwości fizykochemicznych heksagonalnego azotku boru jako składnika substancji smarującej, stanowiącej element systemu tribologicznego. W szerszej perspektywie takie informacje mogą być wykorzystane w procesie doboru dodatków (smarów stałych) do smarów plastycznych, co stanowi jedno z istotnych osiągnięć obecnej pracy doktorskiej.

Zgromadzone materiały wykorzystano do opracowania litowych i wapniowych smarów plastycznych. W badaniach uwzględniono również smar litowy wzbogacony o dialkiloditiofosforan cynku oraz siarkowany izobutylen. Połączenie tych dodatków z heksagonalnym azotkiem boru nie było dotychczas przedmiotem badań opisywanych w literaturze światowej. Dla wszystkich smarów bazowych przeprowadzono pomiary reologiczne, określając ich lepkość strukturalną w szerokim zakresie szybkości ścinania. Analiza ta umożliwiła ocenę wpływu właściwości reologicznych smarów na późniejsze wyniki badań tribologicznych, które były głównym elementem niniejszej rozprawy.

Eksperymentalne badania tribologiczne zostały podzielone na trzy etapy, w ramach, których wykonano testy z wykorzystaniem zestawu UNMT oraz aparatu czterokulowego. Na potrzeby badań zrealizowanych przy użyciu UNMT opracowano dedykowane rozwiązania konstrukcyjne w postaci specjalnych komór testowych,

zaprojektowanych i wykonanych z myślą o prowadzeniu badań w obecności smarów plastycznych. Zastosowanie tych komór umożliwiło utrzymanie smaru w strefie kontaktu powierzchni ciernych i skutkowało uzyskaniem miarodajnych wyników pomiarowych.

Pierwsza część badań tribologicznych dotyczyła oceny właściwości przeciwтарыowych i przeciwzużyciowych smarów plastycznych w warunkach ruchu posuwisto-zwrotnego na UNMT. Wyniki jednoznacznie dowodziły, że obecność cząstek heksagonalnego azotku boru wpłynęła na poprawę właściwości tribologicznych, zarówno w przypadku smarów litowych, jak i wapniowych. Efektywność tego dodatku była ściśle zależna od jego granulacji i stężenia. Podobne zależności zaobserwowano w badaniach na aparacie czterokulowym, gdzie poza poprawą odporności na zużycie stwierdzono także, że cząstki h-BN zwiększały odporność warstwy smarnej na zacieranie.

Analiza wyników uzyskanych w ruchu posuwisto-zwrotnym na UNMT oraz na aparacie czterokulowym wykazała, że charakterystyka reologiczna smaru odgrywała kluczową rolę w kształtowaniu jego właściwości tribologicznych i decydowała o skuteczności smarowania nanocząstkami i mikrocząstkami heksagonalnego azotku boru. Ponadto rodzaj ruchu oraz zestaw zadawanych wymuszeń miały istotny wpływ na wyniki badań, co prowadziło do konkluzji, że skuteczność działania smarów plastycznych zależała zarówno od ich składu, jak i od charakterystyki reologicznej w konkretnym układzie tribologicznym.

Wnioski te uzasadniły potrzebę przeprowadzenia badań w warunkach ruchu obrotowego na stanowisku UNMT. Uzyskane wyniki posłużyły do opracowania charakterystyk Stribeck, które umożliwiły sumaryczną ocenę wpływu parametrów testowych oraz lepkości strukturalnej smarów plastycznych na ich właściwości tribologiczne. Stwierdzono, że lepkość strukturalna smaru bazowego odgrywa kluczową rolę w przebiegu procesu smarowania, który obejmował dwa główne reżimy: dominacji zagęszczacza, w którym lepkość smaru pozostawała względnie wysoka, oraz smarowania elastohydrodynamicznego, w którym obniżenie lepkości umożliwiło przepływ smaru w strefie kontaktu. Zaobserwowane zależności dotyczące wpływu rodzaju smaru bazowego i jego lepkości na skuteczność smarowania smarami zawierającymi nanocząstki i mikrocząstki heksagonalnego azotku boru były spójne z wynikami uzyskanymi we wcześniejszych etapach badań tribologicznych. Warto podkreślić, że charakterystyki Stribeck były rzadko stosowane w analizach smarów plastycznych, a dotychczas nie opublikowano wyników badań tego typu dla smarów z dodatkiem

cząstek h-BN. Z tego względu uzyskane w niniejszej dysertacji rezultaty mogą stanowić cenne uzupełnienie obecnego stanu wiedzy w tym zakresie.

Niezależnie od warunków badań, najlepsze rezultaty tribologiczne uzyskano dla dodatku A, cechującego się średnim rozmiarem cząstek wynoszącym 130 nm oraz znaczącym udziałem (około 33%) nanocząstek. Połączenie niewielkich rozmiarów cząstek heksagonalnego azotku boru z ich rozbudowaną strukturą porowatą umożliwiło utworzenie odpornych warstw smarnych i przełożyło się na poprawę właściwości tribologicznych kompozycji.

Wyniki badań tribologicznych dla smarów plastycznych zawierających dodatki B i C były na ogół zbliżone, co wynikało z podobnych właściwości fizykochemicznych tych typów h-BN. Nieco lepsze parametry tribologiczne uzyskano dla dodatku B, który cechował się nieznacznie mniejszą granulacją cząstek oraz większym udziałem frakcji nanocząstek w porównaniu do dodatku C. Dodatkową zaletą dodatku B była jego bardziej rozwinięta struktura porowata, która miała istotne znaczenie w procesie formowania warstwy smarnej.

Najkorzystniejsze stężenia heksagonalnego azotku boru zawierającego nanocząstki (dodatki A, B, C) wynosiły 3% lub 5%, w zależności od warunków badań. Niższe (1%) oraz wyższe (10%) stężenia okazały się mniej skuteczne – 1% dodatku było niewystarczające do zapewnienia odpowiedniej ilości cząstek w warstwie smarnej, natomiast 10% prowadziło do aglomeracji i w konsekwencji ograniczało swobodny przepływ smaru, zmniejszając w ten sposób efektywność smarowania.

Najgorsze właściwości tribologiczne zaobserwowano dla kompozycji zawierających dodatek D, który wykazał największe cząstki. Duża granulacja ograniczała zdolność tych cząstek do efektywnego rozmieszczenia w strefie tarcia, co prowadziło z kolei do słabszej ochrony przeciwciernej, przeciwzużyciowej i przeciwzatarciowej. Najbardziej właściwym stężeniem tego dodatku było 1%. Większe ilości skutkowały na ogół pogorszeniem właściwości tribologicznych kompozycji.

Na zakończenie badań tribologicznych przeprowadzono analizę mikroskopową SEM/EDS w celu oceny stanu powierzchni zużycia oraz potwierdzenia obecności heksagonalnego azotku boru w warstwie smarnej. Badania wykonano zarówno dla smarów bazowych, jak i dla kompozycji zawierających 3% i 5% dodatku A, które wykazały najlepsze właściwości tribologiczne. Stwierdzono, że po zastosowaniu h-BN stan powierzchni uległ wyraźnej poprawie w porównaniu do stanu po testach ze smarami bazowymi. Była ona bardziej jednorodna, i cechowała się mniejszą liczbą

mikrouszkodzeń, co wskazywało na ochronne działanie nanocząstek i mikrocząstek h-BN. Analiza składu chemicznego metodą EDS potwierdziła obecność boru na powierzchniach poddanych testom, wskazując tym samym, że cząstki h-BN uczestniczyły w procesie smarowania. Na podstawie wyników badań tribologicznych i analiz SEM/EDS stwierdzono, że mechanizm działania heksagonalnego azotku boru opierał się na efekcie ścinająco-ślizgowym oraz wypełnianiu mikrouszkodzeń.

Zapisane obserwacje dotyczące badań tribologicznych oraz wpływu granulacji h-BN były zgodne z wnioskami autorów pracy [71], zarówno w odniesieniu do właściwości przeciwtarciowych, jak i przeciwzużyciowych. Wskazana publikacja była jedyną w analizowanym zbiorze literatury światowej, która (poza pracami opublikowanymi dotychczas przy współudziale autora niniejszej rozprawy) porównywała wpływ nanocząstek i mikrocząstek h-BN na właściwości tribologiczne smarów plastycznych. Ograniczała się ona jednak wyłącznie do smaru litowego oraz jednego stężenia h-BN, co znacząco zawężało zakres jej wniosków. Badania przedstawione w niniejszej dysertacji miały znacznie szerszy charakter, ponieważ uwzględniały nie tylko smary litowe, ale również smary wapniowe oraz smary litowe zawierające dialkiloditiofosforan cynku i siarkowany izobutylen. Jednocześnie, w obecnej pracy dokonano oceny wpływu stężenia heksagonalnego azotku boru na właściwości różnych rodzajów smarów plastycznych.

Poza heksagonalnym azotkiem boru istotny wpływ na uzyskane wyniki miał rodzaj smaru bazowego. Smary litowe i wapniowe różniły się lepkością strukturalną ocenioną w szerokim zakresie szybkości ścinania. Miało to wpływ na ich rozpraszanie w węzle tarcia oraz interakcję z cząstkami heksagonalnego azotku boru. W badaniach na aparacie czterokulowym smary wapniowe wykazywały lepsze właściwości przeciwzużyciowe w porównaniu do smarów litowych, co mogło wynikać z ich większej lepkości strukturalnej i zdolności do skuteczniejszej separacji powierzchni trących. Z kolei w testach zrealizowanych na UNMT w ruchu posuwisto-zwrotnym i obrotowym bardziej efektywne okazały się smary litowe, które charakteryzowały się mniejszym oporem przepływu i lepszą zdolnością do adaptacji w dynamicznych warunkach pracy. Niezależnie jednak od warunków badań, najlepsze właściwości tribologiczne uzyskano dla smarów litowych zawierających dialkiloditiofosforan cynku i siarkowany izobutylen. Połączenie tych związków z nanocząstkami i mikrocząstkami h-BN zwiększało stabilność warstwy smarnej, redukowało współczynnik tarcia oraz poprawiało odporność na zużycie i zacieranie. Sugerowało to korzystne współdziałanie tych związków. Różnice

zaobserwowane w zakresie rodzaju smaru bazowego doprowadziły do wniosku, że skuteczność smarowania cząstkami h-BN była ściśle powiązana z właściwościami reologicznymi smaru, a tym samym zależała od warunków badania w danym układzie tribologicznym.

Po zakończeniu badań tribologicznych przystąpiono do oceny wpływu heksagonalnego azotku boru na inne właściwości użytkowe smarów plastycznych takie jak stabilność termiczna, konsystencja oraz stabilność mechaniczna. W celu lepszego zrozumienia wpływu nanocząstek i mikrocząstek heksagonalnego azotku boru na właściwości smarów plastycznych, kluczowe stało się także przeprowadzenie mikroskopowych obserwacji ich struktury. Stanowiło to kolejny element rozszerzający dotychczasowe rozważania naukowe. Jak dotąd nie analizowano wpływu granulacji h-BN na strukturę różnych rodzajów smarów plastycznych, skupiano się głównie na nanocząstkach zdyspergowanych w smarze polimocznikowym [147] lub wapniowym [146].

Temperatura kroplenia smarów plastycznych była uzależniona od rodzaju zagęszczacza i determinowana przez proces topnienia jego struktur. Wprowadzenie heksagonalnego azotku boru do kompozycji bazowych skutkowało wzrostem tej temperatury, przy czym najwyższe wartości odnotowano dla kompozycji zawierających 5% dodatku A. Dzięki niewielkim rozmiarom i rozwiniętej strukturze porowatej, cząstki dodatku A mogły efektywnie integrować się z siecią włókien mydlanych. Jednocześnie równomierna dyspersja nanocząstek h-BN w oleju bazowym wpływała na wzrost jego efektywnej lepkości, co dodatkowo poprawiało spójność wewnętrzną układu. W rezultacie takie kompozycje charakteryzowały się zwiększoną odpornością na degradację termiczną. Najmniejszy wzrost temperatury kroplenia, w porównaniu do smarów bazowych, odnotowano dla kompozycji z domieszką heksagonalnego azotku boru pochodzącego z próbki D. Wynikało z większych rozmiarów cząstek tego dodatku i ich ograniczonej zdolności do integracji z siecią zagęszczacza oraz deformacji tej sieci. W analizie podkreślono również, że istotną rolę w kształtowaniu temperatury kroplenia odgrywała stabilność termiczna heksagonalnego azotku boru oraz jego dobra przewodność cieplna.

Kontynuując badania właściwości użytkowych smarów plastycznych, przeprowadzono analizę ich konsystencji i stabilności mechanicznej. Określono penetrację po ugniataniu, stanowiącą podstawę klasyfikacji NLGI oraz penetrację po przedłużonym ugniataniu, pozwalającą ocenić odporność smarów na długotrwałe

oddziaływanie mechaniczne. Zaobserwowano, że wzrost penetracji P_{60} w smarach z dodatkiem h-BN w stosunku do smarów bazowych wynikał z procesu mieszania mechanicznego, koniecznego do skutecznej dyspersji cząstek stałych w smarze. W przypadku smarów litowych w niektórych wariantach skutkowało to zmianą klasy konsystencji NLGI, aczkolwiek nie były to znaczące różnice. W warunkach przedłużonego ugniatania, cząstki h-BN wpływały na zagęszczenie struktury smaru, co objawiało się niższymi wartościami penetracji w porównaniu do smarów bazowych. Oznaczało to, że dodatek h-BN, szczególnie w postaci nanocząstek, mógł poprawiać stabilność mechaniczną smaru, zwiększając jego odporność na degradację struktury.

W interpretacji uzyskanych wyników badań kluczowe okazały się obserwacje mikroskopowe struktury smarów. W ich efekcie dowiedziono, że struktura przestrzenna smarów plastycznych była czynnikiem determinującym sposób rozmieszczenia cząstek h-BN. W smarach litowych, ze względu na większe przestrzenie między włóknami zagęszczacza, cząstki h-BN mogły łatwiej rozprzestrzeniać się w strukturze smaru. W przypadku smarów wapniowych, charakteryzujących się bardziej zagregowaną i zwartą strukturą, rozmieszczenie cząstek było bardziej ograniczone, co mogło wpływać na ich efektywność. Cząstki o mniejszej granulacji, zwłaszcza nanocząstki z dodatku A, wykazywały większą zdolność do integracji z siecią włókien zagęszczacza, co sprzyjało stabilności strukturalnej smaru. W przeciwieństwie do tego, większe cząstki h-BN pochodzące z dodatku D miały ograniczoną zdolność do równomiernego rozmieszczenia i mogły prowadzić do lokalnej deformacji sieci włókien mydlanych, co osłabiało strukturę smaru.

Rozmieszczenie cząstek h-BN w strukturze smarów plastycznych miało kluczowe znaczenie w perspektywie skuteczności smarowania. Odpowiednia integracja cząstek stałych z siecią włókien smaru plastycznego umożliwiała ich swobodny przepływ wraz ze smarem do mikroobszarów tarcia. Taka integracja dotyczyła cząstek o mniejszej granulacji, szczególnie tych pochodzących z dodatku A, co korespondowało z najlepszymi właściwościami tribologicznymi kompozycji zawierających ten rodzaj h-BN. Znalazło to także odzwierciedlenie w innych właściwościach użytkowych smarów plastycznych, w przypadku których odpowiednie związanie takich cząstek z siecią smaru przyczyniło się do poprawy stabilności termicznej i mechanicznej kompozycji.

Zrealizowany program badań tribologicznych był bardzo obszerny, zarówno pod względem liczby przeanalizowanych smarów plastycznych, jak i ich różnorodności, co istotnie poszerzyło aktualny stan wiedzy w zakresie możliwości wykorzystania

nanocząstek i mikrocząstek heksagonalnego azotku boru jako dodatku do smarów plastycznych. Wyniki te mogą znaleźć praktyczne zastosowanie w opracowaniu nowych smarów plastycznych. Dowiedzenie korzystnego działania heksagonalnego azotku boru z dialkyloditiofosforanem cynku i siarkowanym izobutylenem sugeruje, że opracowane kompozycje mogą zostać wykorzystane w aplikacjach wymagających dużej trwałości i niezawodności działania w różnych warunkach eksploatacyjnych. Niemniej jednak, skuteczność smarowania nanocząstkami i mikrocząstkami h-BN jest silnie zależna od właściwości reologicznych smaru bazowego. Odpowiedni dobór smaru, uwzględniający jego lepkość strukturalną, zdolność do utrzymywania cząstek w sieci przestrzennej oraz związany z tym mechanizm formowania warstwy smarnej, jest kluczowy dla zapewnienia właściwej skuteczności tribologicznej.

Wnioski końcowe i prognozy badawcze

Na podstawie analizy stanu zagadnienia przeprowadzonej w oparciu o aktualną literaturę światową sformułowano wnioski programowe, które stały się podstawą do opracowania koncepcji niniejszej rozprawy doktorskiej. Zaprezentowane założenia posłużyły do opracowania zakresu oraz programu pracy. Wyznaczone wówczas zadania badawcze i analityczne zostały w pełni zrealizowane.

W związku z powyższym, na podstawie przeprowadzonej analizy wyników zrealizowanych badań sformułowano następujące wnioski końcowe:

1. Heksagonalny azotek boru wpływał korzystnie na właściwości tribologiczne smarów plastycznych pracujących w warunkach tarcia ślizgowego, przy czym skuteczność tego dodatku zależała głównie od jego granulacji oraz stężenia.
2. Najlepsze efekty uzyskano przy zastosowaniu heksagonalnego azotku boru pochodzącego z próbki A (średni rozmiar cząstek: 130 nm, największy udział frakcji nanocząstek, rozwinięta porowatość cząstek), w ilości 3% lub 5%. Kompozycje te wykazywały znaczną poprawę właściwości tribologicznych, tj. redukcję oporów tarcia o 4,1–19,7%, zużycia o 2,6–76,2% oraz zwiększenie odporności na zacieranie o 22,9–60,0% względem smarów bazowych. Skuteczność heksagonalnego azotku boru zmniejszała się wraz ze spadkiem udziału frakcji nanocząstek.
3. Spośród smarów bazowych najkorzystniejsze właściwości tribologiczne uzyskano dla smaru litowego zawierającego dialkiloditiofosforan cynku oraz siarkowany izobutylen. Obecność tych dodatków umożliwiła zmniejszenie współczynnika tarcia o 1,0–23,1%, zużycia o 1,3–64,9% i poprawę odporności na zacieranie o 6,7–24,5% w porównaniu do smaru litowego bez tych związków oraz smaru wapniowego.
4. Wprowadzenie do smaru litowego zawierającego dialkiloditiofosforan cynku i siarkowany izobutylen 3% lub 5% dodatku A prowadziło do dalszego zwiększenia skuteczności tribologicznej. W efekcie odnotowano ograniczenie oporów tarcia o kolejne 5,5–19,7%, zużycia o 2,6–72,5% oraz zwiększenie odporności przeciwwzatarciowej o 23,7–60,0%. Wskazywało to na synergiczne działanie wszystkich tych dodatków.
5. Kompozycje zawierające 3% lub 5% dodatku A odznaczały się nie tylko najlepszymi właściwościami tribologicznymi, lecz także większą stabilnością

termiczną i mechaniczną w porównaniu do smarów bazowych oraz analogicznych kompozycji zawierających inne rodzaje h-BN.

6. Różnice w wynikach badań tribologicznych smarów litowych i wapniowych, przeprowadzonych na stanowisku UNMT oraz aparacie czterokulowym, wskazywały, że na skuteczność smarowania wpływały zarówno właściwości reologiczne smaru, jak i warunki pracy wężła tarcia.
7. Skuteczność smarowania nanocząstkami i mikrocząstkami heksagonalnego azotku boru była ściśle związana z rodzajem smaru bazowego i jego właściwościami reologicznymi.
8. Szczegółowa charakterystyka fizykochemiczna heksagonalnego azotku boru okazała się kluczowa dla interpretacji efektów tribologicznych oraz zrozumienia mechanizmów jego oddziaływania na inne właściwości użytkowe smarów plastycznych.

W wyniku przeprowadzonego postępowania badawczego potwierdzono tezę niniejszej rozprawy doktorskiej – właściwości tribologiczne litowych i wapniowych smarów plastycznych pracujących w warunkach tarcia ślizgowego w znaczący sposób poprawiły się po zdyspergowaniu w nich w odpowiednich stężeniach nanocząstek i mikrocząstek heksagonalnego azotku boru. Jednocześnie większe korzyści przyniosło zastosowanie h-BN o większym udziale nanocząstek.

Zdaniem autora rozprawy, do najważniejszych, oryginalnych osiągnięć pracy można zaliczyć:

1. Opracowanie i wdrożenie innowacyjnej koncepcji badawczej, ukierunkowanej na szczegółową analizę właściwości fizykochemicznych heksagonalnego azotku boru z myślą o jego zastosowaniu jako dodatku do smarów plastycznych.
2. Przeprowadzenie kompleksowych badań w warunkach tarcia ślizgowego, ze szczególnym uwzględnieniem zastosowania charakterystyk Stribecka do oceny wpływu nanocząstek i mikrocząstek heksagonalnego azotku boru na właściwości tribologiczne smarów plastycznych.
3. Określenie wpływu rodzaju smaru bazowego na skuteczność smarowania nanocząstkami i mikrocząstkami heksagonalnego azotku boru.
4. Zidentyfikowanie roli nanocząstek i mikrocząstek heksagonalnego azotku boru w kształtowaniu, innych niż tribologiczne, właściwości użytkowych różnych rodzajów smarów plastycznych.

Wobec pozytywnych rezultatów badań osiągniętych w ramach realizacji niniejszej dysertacji, następujące są dalsze perspektywy badawcze:

1. Zastosowanie heksagonalnego azotku boru w innych rodzajach smarów plastycznych, w tym opartych na olejach syntetycznych, biodegradowalnych oraz z zagęszczaczem polimocznikowym – szczególnie w kontekście ekologicznych środków smarnych.
2. Pogłębiona analiza wpływu heksagonalnego azotku boru na reologię smarów plastycznych, ze szczególnym uwzględnieniem badań z wykorzystaniem technik reometrycznych (np. testy przemieszczania amplitudy i przemieszczania częstotliwości).
3. Badania zastosowania kompozycji zawierających nanocząstki heksagonalnego azotku boru do smarowania porowatych łożysk ślizgowych, w nawiązaniu do wcześniejszych badań prowadzonych w WAT, które wskazywały na dużą skuteczność h-BN w tego typu układach.
4. Badania właściwości tribologicznych smarów plastycznych z dodatkiem heksagonalnego azotku boru, zgodnie ze wzorcem opisanym w rozprawie, w warunkach tarcia tocznego i przy ekstremalnych obciążeniach.
5. Identyfikacja układów tribologicznych, w których możliwe i zasadne będzie zastosowanie smarów plastycznych z dodatkiem nanocząstek i mikrocząstek heksagonalnego azotku boru.

Streszczenie pracy

Streszczenie w języku polskim

Podstawowe problemy tribologiczne dotyczą procesów tarcia, zużywania oraz smarowania. Istota badań w tym obszarze sprowadza się do poprawy efektywności maszyn i urządzeń, ograniczenia strat energetycznych oraz kosztów ich eksploatacji. W tym celu proponowane są określone rozwiązania, wśród których znaczącą rolę odgrywają środki smarne, stosowane między innymi w celu ograniczenia intensywności zużywania elementów układów tribologicznych oraz minimalizacji oporów tarcia. Jedną z grup środków smarnych są smary plastyczne, których właściwości mogą być ulepszone dzięki innowacyjnym dodatkom. Takim dodatkiem może być heksagonalny azotek boru (h-BN). Możliwość jego zastosowania wynika z budowy strukturalnej oraz korzystnych właściwości fizykochemicznych.

Zapoczątkowane w tym temacie rozważania naukowe koncentrowały się głównie na mikrocząstkach heksagonalnego azotku boru stosowanych jako dodatek do smarów plastycznych. Pojawienie się na rynku nanocząstek h-BN otworzyło nowe możliwości badawcze, jednak dotychczasowe analizy nie wykorzystały w pełni tego potencjału. Zabrakło kompleksowych badań porównawczych obejmujących zarówno mikrocząstki, jak i nanocząstki h-BN, które uwzględniałyby zróżnicowane warunki tribologiczne oraz pozwalały na określenie ich skuteczności w relacji do rodzaju smaru bazowego.

Zasadniczą kwestią podjętą w pracy było określenie i porównanie wpływu nanocząstek i mikrocząstek heksagonalnego azotku boru na właściwości tribologiczne smarów plastycznych. W badaniach wykorzystano cztery rodzaje h-BN, o odmiennej granulacji, które wprowadzono w stężeniach masowych 1%, 3%, 5% i 10% do dwóch bazowych smarów plastycznych – litowego i wapniowego – niezawierających dodatków uszlachetniających. Dla porównania użyto również smaru litowego wzbogaconego dialkiloditiofosforanem cynku i siarkowanym izobutylenem, który również modyfikowano dodatkiem h-BN.

Postępowanie badawcze zostało podzielone na trzy etapy. W pierwszym z nich skupiono się na właściwościach fizykochemicznych h-BN oraz ocenie właściwości reologicznych bazowych smarów plastycznych. Do identyfikacji stanów chemicznych wykorzystano rentgenowską spektroskopię fotoelektronów, natomiast do analizy struktury krystalicznej zastosowano dyfrakcję rentgenowską. Badania potwierdziły, że wszystkie próbki dodatku zawierały azotek boru o strukturze heksagonalnej. Obrazowanie cząstek przeprowadzono za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej, a szczegółowa analiza ich rozmiarów wskazała na odmienną zawartość nanocząstek i mikrocząstek. Analiza niskotemperaturowych izoterm adsorpcji pozwoliła określić powierzchnię właściwą, całkowitą objętość i rozmiary porów, ujawniając różnice w strukturze porowatej cząstek. Właściwości reologiczne smarów bazowych określono na podstawie pomiarów lepkości strukturalnej w zakresie szybkości ścinania $1\text{--}100\text{ s}^{-1}$. Smar wapniowy cechował się najwyższą lepkością, natomiast smary litowe generowały niższe opory przepływu w całym analizowanym zakresie. Użycie zaawansowanych metod badawczych w celu szczegółowej analizy właściwości fizykochemicznych h-BN, stosowanego jako dodatek do smarów plastycznych, okazało się innowacyjne i dostarczyło podstaw do interpretacji wyników dalszych badań.

Drugi etap prac obejmował kompleksową ocenę właściwości tribologicznych smarów z dodatkiem h-BN, pracujących w warunkach tarcia ślizgowego. Przeprowadzono testy oporów tarcia i zużycia w ruchu posuwisto-zwrotnym na triboterze UNMT, testy przeciwwzrostowe

i przeciwzużyciowe na aparacie czterokulowym T-02, a także pomiary w ruchu obrotowym na UNMT, które posłużyły do sporządzenia charakterystyk Stribecka.

Stwierdzono, że właściwości tribologiczne analizowanych kompozycji były rezultatem kilku czynników, takich jak: rodzaj smaru bazowego, charakterystyka fizykochemiczna i stężenie heksagonalnego azotku boru oraz warunki pracy ślizgowego węzła tarcia. Wyniki jednoznacznie wskazywały, że obecność cząstek heksagonalnego azotku boru wpłynęła na poprawę właściwości tribologicznych smarów plastycznych. Skuteczność smarowania przygotowanymi kompozycjami była ściśle związana z granulacją i stężeniem h-BN.

Najkorzystniejsze efekty osiągnięto dla kompozycji zawierających heksagonalny azotek boru, który charakteryzował się najmniejszą granulacją i największym udziałem frakcji nanocząstek. Połączenie niewielkich rozmiarów cząstek tego rodzaju h-BN z ich rozwiniętą porowatością umożliwiło tworzenie odpornych warstw smarujących i wpłynęło na poprawę właściwości tribologicznych litowych i wapniowych smarów plastycznych. Odpowiednio dobrane stężenie tego dodatku (3% lub 5%) zapewniało największą skuteczność działania smaru plastycznego. Zbyt mała (1%) lub zbyt duża (10%) zawartość prowadziła do pogorszenia właściwości tribologicznych. Pozostałe rodzaje smaru stałego okazały się mniej skuteczne, co wynikało przede wszystkim z większych rozmiarów ich cząstek i mniejszego udziału frakcji nanocząstek.

Wykazano również, że rodzaj smaru bazowego wpływał na skuteczność smarowania nanocząstkami i mikrocząstkami heksagonalnego azotku boru. Szczególnie istotna była lepkość strukturalna kompozycji bazowej. Z tej perspektywy wartościowe okazały się charakterystyki Stribecka, uwzględniające jednocześnie wpływ lepkości smaru plastycznego oraz parametrów pracy układu ciernego, takich jak prędkość i obciążenie. Ich analiza wskazywała na złożony mechanizm smarowania, związany ze składem i strukturą smarów plastycznych.

Najlepsze właściwości tribologiczne odnotowano dla smarów litowych zawierających dialkilditiofosforan cynku oraz siarkowany izobutylen w połączeniu z odpowiednio dobranym h-BN (dodatkiem o najmniejszej granulacji). Synergiczne działanie wszystkich tych dodatków przyczyniało się do ograniczenia oporów tarcia oraz poprawiało odporność smaru plastycznego na zużycie i zacieranie.

Przeprowadzona po badaniach tribologicznych analiza powierzchni śladów zużycia ujawniła obecność boru w miejscach kontaktu, co wskazywało na skuteczne osadzanie się cząstek h-BN na powierzchniach elementów ciernych. Mechanizm działania azotku boru opierał się przede wszystkim na efekcie ścinająco-ślizgowym, typowym dla materiałów o budowie warstwowej. Szczególnie w przypadku nanocząstek istotna była także ich zdolność do poprawy stanu powierzchni poddanej tarcia. Ponadto, badania wykazały, że użycie smarów zawierających heksagonalny azotek boru, wykazujący największy udział nanocząstek, prowadziło do wyraźnego ograniczenia intensywności zużywania elementów ciernych. W procesie formowania warstwy smarującej i jej skuteczności istotna była także struktura porowata cząstek heksagonalnego azotku boru.

W ostatnim etapie badań ocenie poddano inne właściwości użytkowe smarów plastycznych zawierających h-BN, takie jak temperatura kroplenia, konsystencja i stabilność mechaniczna. Dokonano również analizy mikrostruktury smarów plastycznych, która miała istotne znaczenie w interpretacji wyników badań.

Obecność h-BN, zwłaszcza w postaci nanocząstek, prowadziła do wzrostu temperatury kroplenia oraz poprawy stabilności mechanicznej kompozycji. Największe korzyści przyniosło użycie smarów zawierających 5% h-BN o najmniejszej granulacji i rozwiniętej porowatości. Mikroskopowa analiza struktury smarów prowadziła do wniosku, że dyspersja cząstek h-BN różniła się w zależności od rodzaju smaru – w smarach litowych, charakteryzujących się mniej

zagregowaną siecią włókien zagęszczacza, cząstki smaru stałego łatwiej integrowały się z jego strukturą. Z kolei w smarach wapniowych, cechujących się bardziej zwartą siecią przestrzenną, osadzenie tych cząstek było utrudnione. Sposób integracji cząstek heksagonalnego azotku boru ze strukturą smaru plastycznego wpływał istotnie na ich właściwości tribologiczne oraz na stabilność termiczną i mechaniczną.

Przeprowadzone badania wykazały, że skuteczność heksagonalnego azotku boru jako dodatku do smarów plastycznych zależy przede wszystkim od jego granulacji, stężenia oraz rodzaju smaru bazowego. Najlepsze właściwości tribologiczne osiągnięto dla kompozycji zawierających 3–5% dodatku h-BN, charakteryzującego się największym udziałem frakcji nanocząstek i rozwiniętą porowatością. Obecność dialkiloditiofosforanu cynku i siarkowanego izobutyleny uzupełniała działanie h-BN, prowadząc do synergicznego efektu poprawy właściwości użytkowych smarów plastycznych.

Uzyskane wyniki dostarczyły solidnych podstaw do dalszego rozwoju nowoczesnych smarów plastycznych z nanocząstkami heksagonalnego azotku boru. Przyjęte w dysertacji podejście, łączące wnikliwą analizę właściwości fizykochemicznych h-BN, szeroko zakrojone badania tribologiczne oraz ocenę innych właściwości użytkowych smarów plastycznych, pozwoliło nie tylko lepiej zrozumieć mechanizmy smarowania środkami zawierającymi nanocząstki i mikrocząstki h-BN, lecz także wskazać czynniki istotne przy doborze dodatków (smarów stałych) do smarów plastycznych z myślą o rzeczywistych układach tribologicznych.

Streszczenie w języku angielskim

Fundamental tribological issues concern the processes of friction, wear, and lubrication. The essence of research in this area is to improving the efficiency of machines and devices, reduce energy losses, and lowering their operating costs. For this purpose, specific solutions are proposed, among which lubricants play a significant role, being used, among other purposes, to limit the wear intensity of the components of the tribological system and to minimize frictional resistance. A group of lubricants is greases, whose properties can be improved through innovative additives. One such additive may be hexagonal boron nitride (h-BN). The potential for its use stems from its structure and favourable physicochemical properties.

Scientific considerations initiated in this field have focused mainly on hexagonal boron nitride microparticles used as an additive to greases. The emergence of h-BN nanoparticles on the market has opened up new research opportunities; however, previous analyses have not fully explored this potential. There is a lack of comprehensive comparative studies covering both h-BN microparticles and nanoparticles, which would take into account various tribological conditions and enable the determination of their effectiveness in relation to the type of base grease.

The main issue addressed in the study was to determine and compare the impact of hexagonal boron nitride nanoparticles and microparticles on the tribological properties of greases. The research involved four types of h-BN with different particle sizes, introduced at mass concentrations of 1%, 3%, 5%, and 10% into two base greases – lithium and calcium – that did not contain additives. For comparison, a lithium grease enriched with zinc dialkyldithiophosphate and sulphurized isobutylene was also used and similarly modified with the addition of h-BN.

The research procedure was divided into three stages. The first stage focused on the physicochemical properties of h-BN and the assessment of the rheological properties of the base greases. X-ray photoelectron spectroscopy was used to identify chemical states, whereas X-ray diffraction was employed for crystal structure analysis. The studies confirmed that all additive samples contained boron nitride with a hexagonal structure. Particle imaging was carried

out using scanning electron microscopy, and detailed size analysis indicated varying proportions of nanoparticles and microparticles. The low temperature adsorption isotherm analysis allowed the determination of the specific surface area, total pore volume, and pore size, revealing differences in the porous structure of the particles. The rheological properties of the base greases were determined on structural viscosity measurements within a shear rate range of 1–100 s⁻¹. Calcium grease exhibited the highest viscosity, whereas lithium greases showed lower flow resistance throughout the analysed range. The use of advanced research methods for a detailed analysis of the physicochemical properties of h-BN, which is used as an additive to greases, proved innovative and provided a basis for interpreting the results of further studies.

The second stage of the work involved a comprehensive evaluation of the tribological properties of greases with the addition of h-BN, operating under sliding friction conditions. Tests of friction resistance and wear in reciprocating motion were conducted using a UNMT, anti-seizure and anti-wear tests were performed on a T-02 four-ball apparatus, and research in rotary motion on the UNMT was used to create Stribeck curves.

It was found that the tribological properties of the analysed compositions resulted from several factors, including the type of base grease, the physicochemical properties and concentration of hexagonal boron nitride, and the operating conditions of the sliding friction node. The results clearly indicated that the presence of hexagonal boron nitride particles contributed to the improvement of the tribological properties of the greases. The effectiveness of lubrication with the prepared compositions was closely related to the particle size and concentration of h-BN.

The most favourable effects were achieved for compositions containing hexagonal boron nitride, which is characterised by the smallest particle size and the highest proportion of the nanoparticle fraction. The combination of the small particle size of this type of h-BN and its developed porosity enabled the formation of durable lubricating layers and contributed to the improvement of the tribological properties of lithium and calcium greases. Appropriately selected concentrations of this additive (3% or 5%) provided the greatest effectiveness of the grease. Too low (1%) or too high (10%) content led to deterioration of the tribological properties. The other types of h-BN proved less effective, mainly because of their larger particle sizes and lower nanoparticle fractions.

It was also demonstrated that the type of base grease influenced the effectiveness of lubrication with nanoparticles and microparticles of hexagonal boron nitride. The structural viscosity of the base composition was particularly important. From this perspective, the Stribeck curves proved valuable, as they simultaneously accounted for the influence of grease viscosity and the operating parameters of the friction system, such as speed and load. Their analysis indicated a complex lubrication mechanism related to the composition and structure of the greases.

The best tribological properties were observed for lithium greases containing zinc dialkyldithiophosphate and sulphurized isobutylene combined with appropriately selected h-BN (an additive with the smallest particle size). The synergistic action of all of these additives contributed to reducing friction resistance and improving the resistance to wear and seizure.

The surface analysis of the wear scars conducted after the tribological tests revealed the presence of boron in the contact areas, indicating the effective deposition of h-BN particles on the surfaces of the friction elements. The mechanism of action of hexagonal boron nitride was primarily based on a shearing-sliding effect, which is typical for materials with a layered structure. Especially in the case of nanoparticles, their ability to fill microdamages on the surface was also significant. Especially in the case of nanoparticles, their ability to improve the condition of the surface exposed to friction was also important. Furthermore, the studies showed that the use

of greases containing hexagonal boron nitride with the highest nanoparticle fraction caused a marked reduction in the wear intensity of the friction elements. The porous structure of the hexagonal boron nitride particles was also important in the formation and effectiveness of the lubricating layer.

In the final stage of the research, other functional properties of greases containing h-BN were evaluated, such as dropping point, consistency, and mechanical stability. Furthermore, an analysis of the microstructure of the greases was carried out, which was important for interpreting the research results.

The presence of h-BN, especially in the form of nanoparticles, led to an increase in the dropping point and improved in the mechanical stability of the compositions. The greatest benefits were observed with greases containing 5% h-BN with the smallest particle size and developed porosity. Microscopic analysis of the grease structure showed that the dispersion of h-BN particles varied depending on the type of grease – in lithium greases, characterised by a less aggregated thickener fibre network, the solid lubricant particles integrated more easily with the structure. In contrast, in calcium greases, which have a more compact spatial network, the deposition of these particles was hindered. The manner of integration of hexagonal boron nitride particles with the grease structure significantly influenced their tribological properties as well as their thermal and mechanical stability.

The studies conducted showed that the effectiveness of hexagonal boron nitride as an additive to greases primarily depends mainly on its particle size, concentration, and type of base grease. The best tribological properties were achieved for compositions containing 3–5% h-BN additive, characterized by the highest nanoparticle fraction and developed porosity. The presence of zinc dialkyldithiophosphate and sulphurized isobutylene complemented the action of h-BN, resulting in a synergistic effect that improved the functional properties of the greases.

The results obtained provided a solid foundation for the further development of modern greases containing hexagonal boron nitride nanoparticles. The approach adopted in the dissertation, which combined a thorough analysis of the physicochemical properties of h-BN, extensive tribological studies, and evaluation of other functional properties of greases, allowed for not only a better understanding of the lubrication mechanisms of greases containing h-BN nanoparticles and microparticles but also identified key factors important for selecting additives (solid lubricants) for greases with regard to real tribological systems.

Wykaz rysunków

- Rys. 1.1.** Udział poszczególnych olejów bazowych w produkcji smarów plastycznych
- Rys. 1.2.** Biodegradowalność różnych olejów bazowych stosowanych w smarach plastycznych wyznaczona na podstawie testu CEC-L-33-T-82
- Rys. 1.3.** Udział poszczególnych typów zagęszczaczy w produkcji smarów plastycznych
- Rys. 1.4.** Mieszadło stosowane w procesie wytwarzania smarów plastycznych
- Rys. 1.5.** Obrazy struktury smarów plastycznych zagęszczanych mydłem kompleksowym litowym (C5) i kompleksowym litowo-wapniowym (C6)
- Rys. 1.6.** Ilustracja modeli reologicznych Bingham'a i Herschela-Bulkleya
- Rys. 1.7.** Smar plastyczny jako element systemu tribologicznego
- Rys. 1.8.** Modelowy kształt charakterystyki Herseya-Stribeck'a
- Rys. 1.9.** Krzywe grubości filmu smarnego dla olejów smarnych i smarów plastycznych
- Rys. 1.10.** Wpływ gradientu szybkości ścinania na lepkość olejów smarnych i smarów plastycznych
- Rys. 1.11.** Charakterystyka reologiczna uzyskana w teście przemieszczania amplitudy
- Rys. 1.12.** Porównanie struktur krystalicznych różnych odmian azotku boru
- Rys. 1.13.** Schemat struktury krystalicznej heksagonalnego azotku boru
- Rys. 1.14.** Wybrane efekty smarowania nanocząstkami
- Rys. 1.15.** Konfiguracje testów tribologicznych opisanych w [108]
- Rys. 1.16.** Mechanizm przeciwdrożdżycowego i przeciwtarciowego działania nanocząstek heksagonalnego azotku boru zaproponowany w [148]
- Rys. 1.17.** Obrazy powierzchni smarów uzyskane z użyciem AFM
- Rys. 1.18.** Struktura zagęszczaczy smarów plastycznych (SEM)
- Rys. 1.19.** Wyniki badań na aparacie czterokulowym przedstawione w [147]
- Rys. 1.20.** Struktura zagęszczaczy smarów plastycznych z dodatkami (SEM)
- Rys. 1.21.** Wyniki badań tribologicznych zamieszczone w [146]
- Rys. 1.22.** Mechanizmy smarowania zaproponowane w [146]
- Rys. 1.23.** Wyniki badań tribologicznych przedstawione w [21]
- Rys. 1.24.** Model działania cząstek h-BN zaproponowany w [21]
- Rys. 1.25.** Wyniki badań przedstawione w [143]
- Rys. 1.26.** Zmiany lepkości smarów plastycznych w funkcji szybkości ścinania
- Rys. 1.27.** Mikrofotografie smarów przedstawione w [34]
- Rys. 1.28.** Schemat struktury sieci utworzonej przez zaglomerowane cząstki stałe, które integrują się z istniejącą siecią żelową zaproponowany w [34]
- Rys. 1.29.** Wyniki badań właściwości smarnościowych smarów plastycznych przedstawione w [125]
- Rys. 3.1.** Algorytm realizacji pracy doktorskiej

- Rys. 3.2.** Ogólna struktura monomeru dialkyloditiofosforanu cynku
- Rys. 3.3.** Schemat warstwy smarującej tworzonej w wyniku działania ZDDP
- Rys. 3.4.** Wzór strukturalny siarkowanego izobutyleny
- Rys. 3.5.** Postać fizyczna heksagonalnego azotku boru
- Rys. 3.6.** Schemat procedury przygotowania smarów plastycznych z domieszką h-BN
- Rys. 3.7.** Obrazy wybranych smarów plastycznych
- Rys. 3.8.** Model systemu tribologicznego zestawu UNMT (ruch posuwisto-zwrotny)
- Rys. 3.9.** Model systemu tribologicznego aparatu czterokulowego
- Rys. 3.10.** Model systemu tribologicznego zestawu UNMT (ruch obrotowy)
- Rys. 4.1.** Spektrometr PHI VersaProbeII
- Rys. 4.2.** Dyfraktometr rentgenowski Rigaku Ultima IV
- Rys. 4.3.** Skaningowy Mikroskop Elektronowy Nova NanoSEM 200
- Rys. 4.4.** Przykład segmentacji obrazów mikroskopowych na obiekty
- Rys. 4.5.** Objętościowy analizator adsorpcyjny ASAP 2020
- Rys. 4.6.** Reometr Anton Paar 302 e
- Rys. 4.7.** Schematy układów pomiarowych stosowanych w pomiarach reologicznych
- Rys. 4.8.** Koncepcja pojemnika na smar opracowana dla testów przy ruchu posuwisto-zwrotnym na UNMT
- Rys. 4.9.** Pojemnik na smar (ruch posuwisto-zwrotny)
- Rys. 4.10.** Badanie zużycia kuli testowej
- Rys. 4.11.** Stanowisko z mikroskopem konfokalnym LEXT OLS4100 3D Laser Scanning Microscope
- Rys. 4.12.** Schemat obliczania objętości zużycia na płytce testowej po badaniach na UNMT
- Rys. 4.13.** Przykład obliczenia objętości zużycia na płytce testowej
- Rys. 4.14.** Stanowisko do badań właściwości smarnościowych substancji smarujących
- Rys. 4.15.** Schemat węzła tarcia aparatu czterokulowego
- Rys. 4.16.** Przykładowa charakterystyka momentu tarcia w funkcji czasu uzyskana podczas oznaczania obciążenia zacierającego P_t
- Rys. 4.17.** Koncepcja pojemnika na smar opracowana dla testów przy ruchu obrotowym na UNMT
- Rys. 4.18.** Skaningowy mikroskop elektronowy Zeiss Ultra Plus
- Rys. 4.19.** Przykładowy obszar mikroanalizy składu chemicznego podłoża stalowego i odpowiadające mu spektrum EDS
- Rys. 4.20.** Stanowisko do badania temperatury kroplenia smarów plastycznych
- Rys. 4.21.** Stanowisko do badania penetracji smarów plastycznych
- Rys. 4.22.** Próbkę smaru plastycznego przygotowana do badań na mikroskopie świetlnym
- Rys. 4.23.** Obrazy siatki stalowej w kolejnych etapach ekstrakcji oleju ze smaru plastycznego

- Rys. 4.24.** Skaningowy mikroskop elektronowy DualBeam SEM/PFIB Helios 5 PFIB CXe
- Rys. 4.25.** Mikroskop świetlny Nikon Eclipse LV 100D
- Rys. 5.1.** Widma szerokokresowe uzyskane dla badanych próbek materiału
- Rys. 5.2.** Widma wysokorozdzielcze z dopasowanymi liniami widmowymi
- Rys. 5.3.** Dyfraktogramy uzyskane dla próbek badanego materiału
- Rys. 5.4.** Obrazy cząstek heksagonalnego azotku boru (SEM)
- Rys. 5.5.** Rozkłady rozmiarów cząstek poszczególnych próbek heksagonalnego azotku boru
- Rys. 5.6.** Doświadczalne niskotemperaturowe izotermy adsorpcji azotu uzyskane dla poszczególnych próbek heksagonalnego azotku boru
- Rys. 5.7.** Izotermy adsorpcji we współrzędnych równania BET
- Rys. 5.8.** Funkcje rozkładu objętości porów uzyskane dla poszczególnych próbek heksagonalnego azotku boru
- Rys. 5.9.** Wyniki pomiarów lepkości strukturalnej
- Rys. 5.10.** Wartości współczynnika tarcia i zużycia płytki uzyskane dla smarów litowych (L) w pierwszym wariancie testowym
- Rys. 5.11.** Wpływ obciążenia węzła tarcia UNMT na zmiany wartości współczynnika tarcia w czasie testów wykonanych dla wybranych smarów litowych (L) w pierwszym wariancie testowym
- Rys. 5.12.** Wartości współczynnika tarcia i zużycia płytki uzyskane dla smarów wapniowych (W) w pierwszym wariancie testowym
- Rys. 5.13.** Wpływ obciążenia węzła tarcia UNMT na zmiany wartości współczynnika tarcia w czasie testów wykonanych dla wybranych smarów wapniowych (W) w pierwszym wariancie testowym
- Rys. 5.14.** Wartości współczynnika tarcia i zużycia płytki uzyskane dla smarów litowych (G) w pierwszym wariancie testowym
- Rys. 5.15.** Wpływ obciążenia węzła tarcia UNMT na zmiany wartości współczynnika tarcia w czasie testów wykonanych dla wybranych smarów litowych (G) w pierwszym wariancie testowym
- Rys. 5.16.** Wartości współczynnika tarcia i zużycia płytki uzyskane dla smarów litowych (L) w drugim wariancie testowym
- Rys. 5.17.** Wpływ obciążenia węzła tarcia UNMT na zmiany wartości współczynnika tarcia w czasie testów wykonanych dla wybranych smarów litowych (L) w drugim wariancie testowym
- Rys. 5.18.** Wartości współczynnika tarcia i zużycia płytki uzyskane dla smarów wapniowych (W) w drugim wariancie testowym
- Rys. 5.19.** Wpływ obciążenia węzła tarcia UNMT na zmiany wartości współczynnika tarcia w czasie testów wykonanych dla wybranych smarów wapniowych (W) w drugim wariancie testowym
- Rys. 5.20.** Wartości współczynnika tarcia i zużycia płytki uzyskane dla smarów litowych (G) w drugim wariancie testowym

- Rys. 5.21.** Wpływ obciążenia węzła tarcia UNMT na zmiany wartości współczynnika tarcia w czasie testów wykonanych dla wybranych smarów litowych (G) w drugim wariancie testowym
- Rys. 5.22.** Porównanie wartości obciążenia zacierającego P_t i granicznego nacisku zatarcia p_{oz} uzyskanych dla smarów litowych (L)
- Rys. 5.23.** Przykładowe charakterystyki zmian wartości momentu tarcia w czasie uzyskane podczas oznaczania obciążenia zacierającego P_t dla smarów bazowych
- Rys. 5.24.** Przykładowe charakterystyki zmian wartości momentu tarcia w czasie uzyskane podczas oznaczania obciążenia zacierającego P_t dla smarów litowych (L)
- Rys. 5.25.** Porównanie wartości obciążenia zacierającego P_t i granicznego nacisku zatarcia p_{oz} uzyskanych dla smarów wapniowych (W)
- Rys. 5.26.** Przykładowe charakterystyki zmian wartości momentu tarcia w czasie uzyskane podczas oznaczania obciążenia zacierającego P_t dla smarów wapniowych (W)
- Rys. 5.27.** Porównanie wartości obciążenia zacierającego P_t i granicznego nacisku zatarcia p_{oz} uzyskanych dla smarów litowych (G)
- Rys. 5.28.** Przykładowe charakterystyki zmian wartości momentu tarcia w czasie uzyskane podczas oznaczania obciążenia zacierającego P_t dla smarów litowych (G)
- Rys. 5.29.** Porównanie wartości granicznego obciążenia zużycia G_{oz} uzyskanych przy różnych obciążeniach dla smarów litowych (L)
- Rys. 5.30.** Porównanie wartości granicznego obciążenia zużycia G_{oz} uzyskanych przy różnych obciążeniach dla smarów wapniowych (W)
- Rys. 5.31.** Porównanie wartości granicznego obciążenia zużycia G_{oz} uzyskanych przy różnych obciążeniach dla smarów litowych (G)
- Rys. 5.32.** Charakterystyki zmian wartości D_z w funkcji czasu testu realizowanego przy stałym obciążeniu zadany 300 N dla smarów litowych (L)
- Rys. 5.33.** Charakterystyki zmian wartości D_z w funkcji czasu testu realizowanego przy stałym obciążeniu zadany 300 N dla smarów wapniowych (W)
- Rys. 5.34.** Charakterystyki zmian wartości D_z w funkcji czasu testu realizowanego przy stałym obciążeniu zadany 300 N dla smarów litowych (G)
- Rys. 5.35.** Zależności współczynnika tarcia od prędkości obrotowej uzyskane dla smarów litowych (L) testowanych przy obciążeniu 5 N
- Rys. 5.36.** Charakterystyki Stribecka uzyskane dla smarów litowych (L) testowanych przy obciążeniu 5 N
- Rys. 5.37.** Zależności współczynnika tarcia od prędkości obrotowej uzyskane dla smarów wapniowych (W) testowanych przy obciążeniu 5 N
- Rys. 5.38.** Charakterystyki Stribecka uzyskane dla smarów wapniowych (W) testowanych przy obciążeniu 5 N
- Rys. 5.39.** Zależności współczynnika tarcia od prędkości obrotowej uzyskane dla smarów litowych (G) testowanych przy obciążeniu 5 N
- Rys. 5.40.** Charakterystyki Stribecka uzyskane dla smarów litowych (G) testowanych przy obciążeniu 5 N

- Rys. 5.41.** Zależności współczynnika tarcia od prędkości obrotowej uzyskane dla smarów litowych (L) testowanych przy obciążeniu 100 N
- Rys. 5.42.** Charakterystyki Stribecka uzyskane dla smarów litowych (L) testowanych przy obciążeniu 100 N
- Rys. 5.43.** Zależności współczynnika tarcia od prędkości obrotowej uzyskane dla smarów wapniowych (W) testowanych przy obciążeniu 100 N
- Rys. 5.44.** Charakterystyki Stribecka uzyskane dla smarów wapniowych (W) testowanych przy obciążeniu 100 N
- Rys. 5.45.** Zależności współczynnika tarcia od prędkości obrotowej uzyskane dla smarów litowych (G) testowanych przy obciążeniu 100 N
- Rys. 5.46.** Charakterystyki Stribecka uzyskane dla smarów litowych (G) testowanych przy obciążeniu 100 N
- Rys. 5.47.** Porównanie średnich wartości współczynnika tarcia
- Rys. 5.48.** Powierzchnie śladów zużycia na płytkach stalowych (50 N)
- Rys. 5.49.** Powierzchnie śladów zużycia na płytkach stalowych (100 N)
- Rys. 5.50.** Powierzchnie śladów zużycia na płytkach stalowych (150 N)
- Rys. 5.51.** Powierzchnie śladów zużycia na kulach stalowych
- Rys. 5.52.** Spektrum EDS powierzchni kuli i płytki stalowej (UNMT)
- Rys. 5.53.** Spektrum EDS powierzchni kuli stalowej (aparat czterokulowy)
- Rys. 5.54.** Spektra EDS powierzchni płytek stalowych smarowanych wybranymi kompozycjami litowymi (UNMT, 150 N)
- Rys. 5.55.** Spektra EDS powierzchni płytek stalowych smarowanych wybranymi kompozycjami wapniowymi (UNMT, 150 N)
- Rys. 5.56.** Spektra EDS powierzchni płytek stalowych smarowanych wybranymi kompozycjami litowymi z dodatkami w postaci ZDDP i SIB (UNMT, 150 N)
- Rys. 5.57.** Spektra EDS powierzchni kul stalowych smarowanych wybranymi kompozycjami litowymi (aparat czterokulowy)
- Rys. 5.58.** Spektra EDS powierzchni kul stalowych smarowanych wybranymi kompozycjami wapniowymi (aparat czterokulowy)
- Rys. 5.59.** Spektra EDS powierzchni kul stalowych smarowanych wybranymi kompozycjami litowymi z dodatkami w postaci ZDDP i SIB (aparat czterokulowy)
- Rys. 5.60.** Porównanie wartości temperatury kroplenia smarów plastycznych
- Rys. 5.61.** Porównanie wartości penetracji smarów plastycznych po ugniataniu P_{60} i po przedłużonym ugniataniu P_{10000} w temperaturze 25°C
- Rys. 5.62.** Porównanie stabilności mechanicznej smarów plastycznych
- Rys. 5.63.** Rozmieszczenie cząstek heksagonalnego azotku w strukturze smarów plastycznych
- Rys. 5.64.** Mikrostruktura zagęszczaczy smarów plastycznych

Wykaz tabel

Tabela 1.1.	Typowe rozmiary włókien różnych zagęszczaczy smarów plastycznych
Tabela 1.2.	Porównanie parametrów określających smarność według norm [97, 98]
Tabela 1.3.	Klasyfikacja konsystencji smarów plastycznych
Tabela 1.4.	Wybrane parametry budowy nanocząstek oraz zalecane metody ich badania
Tabela 1.5.	Warunki badań w poszczególnych testach realizowanych w [109]
Tabela 1.6.	Wyniki badań tribologicznych zamieszczone w [71]
Tabela 1.7.	Temperatura kroplenia i penetracja smarów plastycznych badanych w [63]
Tabela 1.8.	Parametry reologiczne smarów plastycznych badanych w [18]
Tabela 1.9.	Temperatura kroplenia i penetracja smarów plastycznych badanych w [71]
Tabela 1.10.	Oznaczenia smarów plastycznych badanych w [125]
Tabela 3.1.	Wybrane sposoby opracowania smarów plastycznych z domieszką smarów stałych
Tabela 3.2.	Oznaczenia próbek smarów plastycznych badanych w dysertacji
Tabela 3.3.	Stale narzędziowe do pracy na zimno – skład chemiczny według [35, 99, 101]
Tabela 3.4.	Skład chemiczny kul ze stali 100Cr6 przeznaczonych do badań na aparacie czterokulowym – porównanie z wymaganiami normatywnymi [20, 102]
Tabela 3.5.	Normatywny skład chemiczny stali NC6 [99]
Tabela 4.1.	Początkowe naciski jednostkowe w węzłach tarcia stosowanych tribotesterów
Tabela 4.2.	Warunki badań tarcia i zużycia przy ruchu posuwisto-zwrotnym na UNMT
Tabela 4.3.	Precyzja oznaczania temperatury kroplenia smarów plastycznych
Tabela 4.4.	Precyzja oznaczania penetracji smarów plastycznych
Tabela 5.1.	Zestawienie koncentracji atomowych (% at.) pierwiastków występujących na powierzchniach próbek z podziałem na dopasowane otoczenia chemiczne
Tabela 5.2.	Parametry określające rozmiar cząstek heksagonalnego azotku boru
Tabela 5.3.	Parametry określające porowatość cząstek heksagonalnego azotku boru
Tabela 5.4.	Wyniki badań w ruchu posuwisto-zwrotnym uzyskane w pierwszym wariancie testowym przy obciążeniu 50 N dla smarów litowych (L)
Tabela 5.5.	Wyniki badań w ruchu posuwisto-zwrotnym uzyskane w pierwszym wariancie testowym przy obciążeniu 100 N dla smarów litowych (L)
Tabela 5.6.	Wyniki badań w ruchu posuwisto-zwrotnym uzyskane w pierwszym wariancie testowym przy obciążeniu 150 N dla smarów litowych (L)
Tabela 5.7.	Wyniki badań w ruchu posuwisto-zwrotnym uzyskane w pierwszym wariancie testowym przy obciążeniu 50 N dla smarów wapniowych (W)

- Tabela 5.8.** Wyniki badań w ruchu posuwisto-zwrotnym uzyskane w pierwszym wariancie testowym przy obciążeniu 100 N dla smarów wapniowych (W)
- Tabela 5.9.** Wyniki badań w ruchu posuwisto-zwrotnym uzyskane w pierwszym wariancie testowym przy obciążeniu 150 N dla smarów wapniowych (W)
- Tabela 5.10.** Wyniki badań w ruchu posuwisto-zwrotnym uzyskane w pierwszym wariancie testowym przy obciążeniu 50 N dla smarów litowych (G)
- Tabela 5.11.** Wyniki badań w ruchu posuwisto-zwrotnym uzyskane w pierwszym wariancie testowym przy obciążeniu 100 N dla smarów litowych (G)
- Tabela 5.12.** Wyniki badań w ruchu posuwisto-zwrotnym uzyskane w pierwszym wariancie testowym przy obciążeniu 150 N dla smarów litowych (G)
- Tabela 5.13.** Wyniki badań w ruchu posuwisto-zwrotnym uzyskane w drugim wariancie testowym przy obciążeniu 50 N dla smarów litowych (L)
- Tabela 5.14.** Wyniki badań w ruchu posuwisto-zwrotnym uzyskane w drugim wariancie testowym przy obciążeniu 100 N dla smarów litowych (L)
- Tabela 5.15.** Wyniki badań w ruchu posuwisto-zwrotnym uzyskane w drugim wariancie testowym przy obciążeniu 150 N dla smarów litowych (L)
- Tabela 5.16.** Wyniki badań w ruchu posuwisto-zwrotnym uzyskane w drugim wariancie testowym przy obciążeniu 50 N dla smarów wapniowych (W)
- Tabela 5.17.** Wyniki badań w ruchu posuwisto-zwrotnym uzyskane w drugim wariancie testowym przy obciążeniu 100 N dla smarów wapniowych (W)
- Tabela 5.18.** Wyniki badań w ruchu posuwisto-zwrotnym uzyskane w drugim wariancie testowym przy obciążeniu 150 N dla smarów wapniowych (W)
- Tabela 5.19.** Wyniki badań w ruchu posuwisto-zwrotnym uzyskane w drugim wariancie testowym przy obciążeniu 50 N dla smarów litowych (G)
- Tabela 5.20.** Wyniki badań w ruchu posuwisto-zwrotnym uzyskane w drugim wariancie testowym przy obciążeniu 100 N dla smarów litowych (G)
- Tabela 5.21.** Wyniki badań w ruchu posuwisto-zwrotnym uzyskane w drugim wariancie testowym przy obciążeniu 150 N dla smarów litowych (G)
- Tabela 5.22.** Parametry smarów litowych (L) przy płynnym obciążeniu wężła tarcia aparatu czterokulowego z szybkością $408,8 \text{ N}\cdot\text{s}^{-1}$
- Tabela 5.23.** Parametry smarów wapniowych (W) przy płynnym obciążeniu wężła tarcia aparatu czterokulowego z szybkością $408,8 \text{ N}\cdot\text{s}^{-1}$
- Tabela 5.24.** Parametry smarów litowych (G) przy płynnym obciążeniu wężła tarcia aparatu czterokulowego z szybkością $408,8 \text{ N}\cdot\text{s}^{-1}$
- Tabela 5.25.** Wartości granicznego obciążenia zużycia i średniej średnicy skaz zużycia określone dla smarów litowych (L)

- Tabela 5.26.** Wartości granicznego obciążenia zużycia i średniej średnicy skaz zużycia określone dla smarów wapniowych (W)
- Tabela 5.27.** Wartości granicznego obciążenia zużycia i średniej średnicy skaz zużycia określone dla smarów litowych (G)
- Tabela 5.28.** Średnia średnica skaz zużycia uzyskana przy stałym obciążeniu zadanym (300 N) dla smarów litowych (L)
- Tabela 5.29.** Średnia średnica skaz zużycia uzyskana przy stałym obciążeniu zadanym (300 N) dla smarów wapniowych (W)
- Tabela 5.30.** Średnia średnica skaz zużycia uzyskana przy stałym obciążeniu zadanym (300 N) dla smarów litowych (G)
- Tabela 5.31.** Parametry charakterystyk uzyskanych dla smarów litowych (5 N)
- Tabela 5.32.** Parametry charakterystyk uzyskanych dla smarów wapniowych (5 N)
- Tabela 5.33.** Parametry charakterystyk uzyskanych dla smarów litowych z dodatkami (5 N)
- Tabela 5.34.** Parametry charakterystyk uzyskanych dla smarów litowych (100 N)
- Tabela 5.35.** Parametry charakterystyk uzyskanych dla smarów wapniowych (100 N)
- Tabela 5.36.** Parametry charakterystyk uzyskanych dla smarów litowych z dodatkami (100 N)
- Tabela 5.37.** Wyniki mikroanalizy składu chemicznego powierzchni elementów stalowych stosowanych w UNMT (udział masowy)
- Tabela 5.38.** Wyniki mikroanalizy składu chemicznego powierzchni elementów stalowych stosowanych w UNMT (udział atomowy)
- Tabela 5.39.** Wyniki mikroanalizy składu chemicznego powierzchni kul stalowych stosowanych w aparacie czterokulowym (udział masowy)
- Tabela 5.40.** Wyniki mikroanalizy składu chemicznego powierzchni kul stalowych stosowanych w aparacie czterokulowym (udział atomowy)
- Tabela 5.41.** Wyniki badania temperatury kroplenia smarów plastycznych
- Tabela 5.42.** Wyniki badania konsystencji i stabilności mechanicznej smarów plastycznych

Literatura

- [1] Amiruddin H., Abdollah M.F.B., Norani M.N.M., *Lubricity and mechanical stability of bio-grease formulated from non-edible vegetable oil*, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology, 237, 3, 2022
- [2] Aranowski A., Kałdoński T., Gocman K., Kałdoński T.J., *Ocena właściwości tribologicznych wybranych substancji smarujących na podstawie charakterystyk Hersey-Stribeck*, Biuletyn WAT, LXVIII, 2, 2019, str. 109-143
- [3] ASTM D1092-20 – *Standard Test Method for Measuring Apparent Viscosity of Lubricating Greases*
- [4] ASTM D217-21a – *Standard Test Methods for Cone Penetration of Lubricating Grease*
- [5] ASTM D2265-22 – *Standard Test Method for Dropping Point of Lubricating Grease Over Wide Temperature Range*
- [6] ASTM D2266-01 (2015) – *Standard Test Method for Wear Preventive Characteristics of Lubricating Grease (Four-Ball Method)*
- [7] ASTM D2596-20 – *Standard Test Method for Measurement of Extreme-Pressure Properties of Lubricating Grease (Four-Ball Method)*
- [8] ASTM D7755-11 (2022) – *Standard Practice for Determining the Wear Volume on Standard Test Pieces Used by High-Frequency, Linear-Oscillation (SRV) Test Machine*
- [9] ASTM E2456-06 (2020) – *Standard Terminology Relating to Nanotechnology*
- [10] ASTM G133-05 (2016) – *Standard Test Method for Linearly Reciprocating Ball-on-Flat Sliding Wear*
- [11] Ayerdi J.J., Aginagalde A., Llavori I., Bonse J., Spaltmann D., Zabala A., *Ball-on-flat linear reciprocating tests: Critical assessment of wear volume Determination methods and suggested improvements for ASTM D7755 standard*, Wear 470-471, 203620, 2021
- [12] Bachmann P., Düll F., Späth F., Bauer U., Steinrück H.P., Papp C., *A HR-XPS Study of the Formation of h-BN on Ni (111) from the Two Precursors, Ammonia Borane and Borazine*, Journal of Chemical Physics, 149 (16), 2018
- [13] Bagi S., Aswath P., *Mechanism of Friction and Wear in MoS₂ and ZDDP/F-PTFE Greases under Spectrum Loading Conditions*, Lubricants, 3(4), 2015, 2015, str. 687-711
- [14] Bajer J., *Wpływ dodatku smarnego na charakterystyki tribologiczne niskotemperaturowego smaru plastycznego*, Tribologia, 6, 2006, str. 67–80

- [15] Bajer J., *Wpływ przedłużonego ugniatania w obecności wody na właściwości tribologiczne smarów plastycznych z organicznym i mineralnym dodatkiem smarowym*, Tribologia, 1, 2009, str. 23-35
- [16] Baza danych dyfrakcyjnych PDF4+2021
- [17] Beamson G., Briggs D., *High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta ESCA300 Database*, Journal of Chemical Education, 70 (1), 1993
- [18] Bhat S.A., Charoo M.S., *Formulation and rheology of bio-grease mixed with h-BN nanoparticles*, Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2021, str. 7995-8007
- [19] Brunauer S., Emmett P.H., Teller E., *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*, Journal of the American Chemical Society, 60, 1938, str. 309–319
- [20] Certyfikat zgodności dostarczony przez producenta wraz z kulami stalowymi
- [21] Cheng Y., Bu Y., Guan P., Yang Y., Qing J., *Tribological properties of hexagonal boron nitride nanoparticles as a lubricating grease additive*, Lubrication Science, 35, 6, 2023, str. 449-458
- [22] Chkhartishvili L., Tabatadze G., Nackebia D., Bzhalava T., Kalandadze I., *Hexagonal Boron Nitride as a Solid Lubricant Additive (An Overview)*, Nano Studies 14, 2016, str. 91–98
- [23] Chodkiewicz A., Kałdoński T., *Analiza krajowych norm dotyczących badania właściwości smarnościowych na aparatach czterokulowych stosowanych w Polsce*, Biuletyn WAT, LXIX, 1, 2020, str. 129-152
- [24] Cortes V., Ortega J.A., *Evaluating the Rheological and Tribological Behaviors of Coconut Oil Modified with Nanoparticles as Lubricant Additives*, Lubricants, 7(9), 76, 2019
- [25] Cyriac F., Lugt P.M., Bosman R., *On a New Method to Determine the Yield Stress in Lubricating Grease*, Tribology Transaction, 58. 2015, str. 1021-1030
- [26] Cyriac F., Lugt P.M., Bosman R., Padberg C.J., Venner C.H., *Effect of Thickener Particle Geometry and Concentration on the Grease EHL Film Thickness at Medium Speeds*, Tribology Letters, 61, 18, 2016
- [27] Czarny R., *Smary plastyczne*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2004
- [28] Czarny R., *Wpływ struktury smaru plastycznego na jego właściwości reologiczne*, Prace Naukowe Instytutu Konstrukcji i Eksploatacji Politechniki Wrocławskiej, nr 54, seria: Studia i Materiały nr 24, 1989, str. 87-104

- [29] De Laurentis N., Cann P., Lugt P.M., Kadiric A., *The Influence of Base Oil Properties on the Friction Behaviour of Lithium Greases in Rolling/Sliding Concentrated Contacts*, Tribology Letters, 65, 128, 2017
- [30] Druet K., Gawarkiewicz R., Łubiński J.I., Neyman A., *Tarcie przy ruchu postępowo-zwrotnym w technice eksploatacyjnej w Eksploatacja Systemów Tribologicznych*, w Ozimina D. (red), Tarcie, zużycie, smarowanie wybranych węzłów tribologicznych, Tom 2, Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej, Kielce 2013
- [31] Dudek L., Kowalska-Włodarczyk M., *Pragmatyczne podejście do adsorpcji w skałach łupkowych złóż typu shale gas*, Nafta-Gaz, LXX, Nr 7/2014
- [32] Gachechiladze A., Tsagareishvili O., Margiev B., Rukhadze L., Darchiashvili M., Chkhartishvili L., *Nanopowdered h-BN as a Wear-Reducing Eco-friendly Material* w Martínez L., Kharissova O., Kharisov B. (red.), *Handbook of Ecomaterials*, Springer, Cham 2019
- [33] Genet M.J., Dupont-Gillain C.C., Rouxhet P.G., *XPS Analysis of Biosystems and Biomaterials* w Matijevic E. (red.), *Medical Applications of Colloids*, Springer Science Business Media, LLC, 2008
- [34] Gorbacheva S.N., Yadykova A.Y., Ilyin S.O., *Rheological and tribological properties of low-temperature greases based on cellulose acetate butyrate gel*, Carbohydrate Polymers, 272, 118509, 2021
- [35] GOST 9038-73: *Płytki wzorcowe. Główne parametry. Wymagania techniczne*
- [36] Gregg S.J., Sing K.S.W., Salzberg, H.W., *Adsorption Surface Area, and Porosity*, Journal of The Electrochemical Society, 114, 279C, 1967
- [37] Guan Q., Zhang X-W., He J., Li Z., Wei Y-L., Ren F-E., Gong N., Ding H-H., Wang W-J., *Effect of WS₂ and h-BN Nano-additive on Extreme Pressure and Anti-wear Properties of Semi-fluid Lithium Base Grease*, Surface Technology, 51, 8, 2022, str. 233-242
- [38] Guimon C., Gonbeau D., Pfister-Guillouzo G., Dugne O., Guette A., Naslain R., Lahaye M., *XPS Study of BN Thin Films Deposited by CVD on SiC Plane Substrates*, Surface and Interface Analysis, 16, 1990, str. 1-12
- [39] Gulzar M., Masjuki H.H., Kalam M.A., Varman M., Zulkifli N.W.M., Mufti R.A., Zahid R., *Tribological performance of nanoparticles as lubricating oil additives*, Journal of Nanoparticle Research, 18, 223, 2016
- [40] Hahn T., *International Tables for Crystallography. Volume A: Space-Group Symmetry*, Springer, Dordrecht 2002

- [41] Hebda M., Wachal A., *Trybologia*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1980
- [42] Holmberg K., Erdemir A., *Influence of tribology on global energy consumption, costs and emissions*, *Friction*, 5, 2017, str. 263–284
- [43] Ilyin S.O., Kulichikhin V.G., Malkin A.Ya., *Rheological properties of emulsions formed by polymer solutions and modified by nanoparticles*, *Colloid and Polymer Science*, 293, 2015, str. 1647-1654
- [44] Instrukcja: *UMT Multi-Specimen Test System Hardware Manual*, 4/12/07, Center For Tribology, USA
- [45] Instrukcja: *UMT Multi-Specimen Test System User's Manual Addendum 1/08*, 11/11/08, Center For Tribology, USA
- [46] Internet: <https://acmin.agh.edu.pl/wspolpraca/oferta-uslug-naukowo-badawczych> [Dostęp z dnia 28.05.2024 r.]
- [47] Internet: <https://lab.nanores.pl/wyposazenie/> [Dostęp z dnia 05.06.2024 r.]
- [48] Internet: <https://labnano.pl/index.php/pl/aparatura/mikroskop-elektronowy-z-eds> [Dostęp z dnia 05.06.2024 r.]
- [49] Internet: <https://wiki.anton-paar.com/en/amplitude-sweeps/> [Dostęp z dnia 03.01.2023 r.]
- [50] Internet: <https://www.nlgi.org/grease-glossary/penetration/> [Dostęp z dnia 23.05.2023 r.]
- [51] ISO 80004-1:2023 – *Nanotechnologies — Vocabulary — Part 1: Core vocabulary*
- [52] Jagiello J., Olivier J.P., *2D-NLDFT Adsorption Models for Carbon Slit-Shaped Pores with Surface Energetical Heterogeneity and Geometrical Corrugation*, *Carbon* 2013, 55, str. 70–80
- [53] Jost P.H., *Lubrication-Tribology. Education and Research. A Report [of a Working Group] on the Present Position and Industry's Needs*, Wielka Brytania, Departament Edukacji i Nauki, 1966
- [54] Józwiak P., Siczek K., *Badania wpływu obecności azotku boru w smarze na opory ruchu sworznia drążka kierowniczego*, *Archiwum Motoryzacji*, 58, 2012, str. 123–137
- [55] Kaczyński Ł., *Efekt kontaminacji w mikroanalizie rentgenowskiej*, *Materiały Elektroniczne*, 3 (71), 1990, str. 45–48
- [56] Kałdoński T. (red.), *Porowate łożyska ślizgowe nowej generacji – badania i prognozy*, Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa 2013

- [57] Kałdoński T., *Badania i technologia optymalnego stosowania azotku boru α -BN jako dodatku smarnościowego w sprzęcie wojskowym*, Sprawozdanie z realizacji projektu badawczego PB 0T 00A 014 08, Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa 1998
- [58] Kałdoński T., *Badanie i modelowanie procesów zużywania ściernego hydraulicznego par precyzyjnych*, Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa 2008
- [59] Kałdoński T., Krzemiński K., *Zastosowanie azotku boru jako dodatku do smaru plastycznego wypełniającego łożysko toczne*, Materiały VIII Kongresu Eksploatacji Urządzeń Technicznych, Krynica Górską, Polska, 23-26 września 1997
- [60] Kałdoński T., Nosal S., Zwierzycki W., *Wpływ zawartości azotku boru produkcji WAT na właściwości antyfrettingowe substancji smarujących*, Materiały IV Konferencji Poltrib'97, Białobrzegi, Polska, 10-12 czerwca 1997
- [61] Kałdoński T., *Podstawowe problemy analizowania procesów tribologicznych*, Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa 2015
- [62] Kałdoński T., *Tribologia i płyny eksploatacyjne, Cz. I. Wybrane problemy tribologii*, Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa 1995
- [63] Kałdoński T., *Tribologiczne zastosowania azotku boru*, Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa 2006
- [64] Kałdoński T., *Wpływ azotku boru na właściwości użytkowe smarów plastycznych do łożysk ślizgowych*, Materiały VIII Kongresu Eksploatacji Urządzeń Technicznych, Krynica Górską, Polska, 23-26 września 1997
- [65] Kałdoński T., *Wpływ rodzaju smaru plastycznego i azotku boru na proces samosmarowania łożyska porowatego*, Materiały VIII Kongresu Eksploatacji Urządzeń Technicznych, Krynica Górską, Polska, 23-26 września 1997
- [66] Kimura Y., Wakabayashi T., Okada K., Wada T., Nishikawa H., *Boron nitride as a lubricant additive*, Wear, 232, 1999, str. 199-206
- [67] Krawiec M., Leśniewski T., *Badanie efektywności smarowania litowego smaru plastycznego napełnionego azotkiem boru*, Górnictwo Odkrywkowe, 54, 2013, str. 82–86
- [68] Krawiec S., *Kompozycje smarów plastycznych i stałych w procesie tarcia stalowych węzłów maszyn*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2011
- [69] Krawiec S., Krawiec M., Leśniewski T., *Evaluation of lubrication Efficiency based on wear during variable loads and sliding velocities*, Tribologia, 4, 2016, str. 127-136
- [70] Krawiec S., Krawiec M., Leśniewski T., *Wpływ dodatków uszlachetniających w smarze plastycznym na efektywność smarowania jego kompozycjami z PTFE, Cu*, Tribologia, 3/2014, str. 109-117

- [71] Kumar N., Saini V., Bijwe J., *Dependency of Lithium Complex Grease on the Size of hBN Particles for Enhanced Performance*, Tribology Letters, 71, 20, 2023
- [72] Kumar R., Banga H.K., Kundal S., *An outline on modern day applications of solid lubricants*, Materials Today: Proceedings, 28, 2020, str. 1962-1967
- [73] Kurzydłowski K., Lewandowska M., *Nanomateriały inżynierskie. Konstrukcyjne i funkcjonalne*, Wydawnictwo Naukowe PWN SA, Warszawa 2010
- [74] Larsson E., Westbroek R., Leckner J., Jacobson S., Rudolphi Å.K., *Grease-lubricated tribological contacts – Influence of graphite, graphene oxide and reduced graphene oxide as lubricating additives in lithium complex (LiX)- and polypropylene (PP)-thickened greases*, Wear, 486–487, 2021
- [75] Li H., Zhang Y., Li C., Zhou Z., Nie X., Chen Y., Cao H., Liu B., Zhang N., Said Z., Debnath S., Jamil M., Ali H.M., Sharma S., *Extreme pressure and antiwear additives for lubricant: academic insights and perspectives*, The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 120, 2022, str. 1–27
- [76] Lipp A., Schwetz A., Hunold K., *Hexagonal Boron Nitride: Fabrication, Properties and Applications*, Journal of European Ceramic Society, 5, 1989, str. 3-9
- [77] Lopez-Sanchez A.M., *GrainSizeTools: A Python Script for Grain Size Analysis and Paleopiezometry Based on Grain Size*, Journal of Open Source Software, 3 (30), 2018
- [78] Lugt P.M., *A Review on Grease Lubrication in Rolling Bearings*, Tribology Transactions, 52, 4, 2009, str. 470-480
- [79] Łosiewicz M., Kapica D., *Wybrane metody badań środków smarowych*, Nafta-Gaz, LXXIII, 11, 2017, str. 894-898
- [80] Materiały firmy Plasmachem GmbH dotyczące h-BN [Otrzymane wraz z produktem]
- [81] Materiały internetowe firmy Henze Boron Nitride Products AG: HeBoFill-410 [Dostęp z dnia 05.11.2019 r.]
- [82] Materiały internetowe firmy Henze Boron Nitride Products AG: HeBoFill-641 [Dostęp z dnia 05.11.2019 r.]
- [83] Materiały internetowe firmy Nanografi [Dostęp z dnia 05.11.2019 r.]
- [84] McGuire N., *Grease manufacturing: Chemistries and processes*, Tribology & Lubrication Technology, 32-40, 2017
- [85] Mirkarimi P.B., McCarty K.F., Medlin D.L., *Review of advances in cubic boron nitride film synthesis*, Materials Science and Engineering: R: Reports, 21, 2, 1997, str. 47-100

- [86] Mortier R.M., Fox F.F., Orszulik S.T., *Chemistry and Technology of Lubricants*, Springer, Londyn 2010
- [87] Muller D., Matta C., Thijssen R., bin Yusof M.N., van Eijk M.C.P., Chatra S., *Novel polymer grease microstructure and its proposed lubrication mechanism in rolling/sliding contacts*, Tribology International, 110, 2017, str. 278–290
- [88] Nehme G., *The Importance of Variable Speeds under Extreme Pressure Loading in Molybdenum Disulfide Greases Using Four-Ball Wear Tests*, Tribology Transactions, 56, 6, 2013, str. 977–985
- [89] Nehme G., *Tribological behavior and wear prediction of molybdenum disulfide grease lubricated rolling bearings under variable loads and speeds via experimental and statistical approach*, Wear 376–377, 2017, str. 876–884
- [90] Padgurskas J., Johns E.I., Radulescu I., Radulescu A.V., Rukuiža R., Snitka V., Kreivaitis R., Kupčinskas A., Volskis D., *Tribological study of beeswax-thickened biogrease and its modification with carbon nanoparticles*, Tribology International, 184, 2023, 108465
- [91] Paszkowski M., *Identification of the thixotropy of lithium greases* w Bartz W.J. (red.), 16th International Colloquium Tribology 2008 – Lubricants, Materials and Lubrication Engineering, Stuttgart/Ostfildern, Niemcy, 15-17 Stycznia 2008
- [92] Paszkowski M., Kowalewski P., Leśniewski T., *Badania właściwości reologicznych smarów plastycznych zagęszczanych 12-hydroksystearynianem litu w zakresie liniowej i nieliniowej lepkości*, Tribologia, 4, 2012, str. 183–194
- [93] Pawlak Z., Kałdoński T., Lisewski M., Urbaniak W., Oloyede A., *The Effect of Hexagonal Boron Nitride Additive on the Effectiveness of Grease-Based Lubrication of a Steel Surface*, Industrial Lubrication and Tribology, 64(2), 2012, str. 84–89
- [94] Peña-Parás L., Maldonado-Cortés D., Taha-Tijerina J., *Eco-friendly Nanoparticle Additives for Lubricants and Their Tribological Characterization* w Martínez L., Kharissova O., Kharisov B. (red.), *Handbook of Ecomaterials*, Springer, Cham 2019
- [95] Płaza S., Margielewski L., Celichowski G., *Wstęp do tribologii i tribochemia*, Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego Łódź, 2005
- [96] PN/C-04146:1963 – *Przetwory naftowe - Pomiar lepkości strukturalnej smarów stałych*
- [97] PN/C-04147:1976 – *Przetwory naftowe – Badanie własności smarnych olejów i smarów*
- [98] PN/C-04362:2017-03 – *Przetwory naftowe – Badanie właściwości smarnych olejów i smarów*

- [99] PN-86/H-85023 – *Stal narzędziowa stopowa do pracy na zimno – Gatunki*
- [100] PN-EN ISO 20623:2018-02 – *Przetwory naftowe i produkty podobne. Oznaczenie właściwości przeciwzatarciowych i przeciwzużyciowych środków smarowych. Metoda czterokulowa (warunki europejskie)*
- [101] PN-EN ISO 4957: 2018-09 – *Stale narzędziowe*
- [102] PN-EN ISO 683-17:2015-01 – *Stale do obróbki cieplnej, stale stopowe i stale automatowe – Część 17: Stale na łożyska kulkowe i waleczkowe*
- [103] PN-ISO 2137:2021-07 – *Przetwory naftowe i środki smarowe - Oznaczanie penetracji smarów plastycznych i petrolatum metodą stożka*
- [104] PN-ISO 2176:2011/A1:2021-07 – *Przetwory naftowe - Smary plastyczne - Oznaczanie temperatury kroplenia*
- [105] PN-ISO 22286:2020-07 – *Przetwory naftowe i środki smarowe - Oznaczanie temperatury kroplenia smaru aparatem automatycznym*
- [106] PN-ISO 6299:2009 – *Przetwory naftowe - Określanie temperatury kroplenia smarów plastycznych (szeroki zakres temperatury)*
- [107] PN-V-04021:1999 – *Przetwory naftowe - Badanie stabilności smarów podczas przechowywania*
- [108] Podgornik B., Kafexhiu F., Kosec T., Jerina J., Kalinc M., *Friction and anti-galling properties of hexagonal boron nitride (h-BN) in aluminium forming*, Wear, 388-389, 2017, str. 2-8
- [109] Podgornik B., Kosec T., Kocijan A., Donik Č., *Tribological behaviour and lubrication performance of hexagonal boron nitride (h-BN) as a replacement for graphite in aluminium forming*, Tribology International, 81, 2015, str. 267-275
- [110] Poradnik mechanika, Wydawnictwa Naukowo Techniczne, Warszawa 1996
- [111] Poradnik TOTAL: *Przemysłowe środki smarowe*, Warszawa 2003
- [112] Program numeryczny SAIEUS do obliczeń funkcji rozkładu objętości porów (autor: J. Jagiello)
- [113] Radomski J., Rećko W. M., Ketling-Szemley M., *Własności azotku boru i metody jego otrzymywania*, WEMA, Warszawa, 1979
- [114] Raport Mordor Intelligence – *Grease Market Size & Share Analysis - Growth Trends & Forecasts (2025-2030)*
- [115] Raport NLGI – *2023 Lubricating Grease Production Survey*
- [116] Rawat S. S., Harsha A. P., *Current and Future Trends in Grease Lubrication* w Katiyar J. K., Bhattacharya S., Patel V. K., Kumar V. (red.), *Automotive Tribology*, Springer, Singapur 2019

- [117] Ree T., Eyring H., *Theory of Non-Newtonian Flow. Solid Plastic System*, Journal of Applied Physics, 26, 7, 1955
- [118] Reeves C. J., Menezes P. L., Lovell M. R., Jen T-C., *Tribology of Solid Lubricants* w Menezes P. L., Nosonovsky M., Ingole S. P., Kailas S. V., Lovell M. R. (red.), *Tribology for Scientists and Engineers*, Springer, Nowy Jork 2013
- [119] Roman C., Valencia C., Franco J.M., *AFM and SEM Assessment of Lubricating Grease Microstructures: Influence of Sample Preparation Protocol, Frictional Working Conditions and Composition*, Tribology Letters, 63, 20, 2016
- [120] Rouxhet P.G., Genet M.J., *XPS Analysis of Bio-Organic Systems*, Surface and Interface Analysis, 43(12), 2011
- [121] Runowski M., *Nanotechnologia – nanomateriały, nanocząstki i wielofunkcyjne nanostruktury typu rdzeń/powłoka*, Chemik 2014, 68, 9, str. 766-775
- [122] Salomonsson L., Stang G., Zhmud B., *Oil/Thickener Interactions and Rheology of Lubricating Greases*, Tribology Transactions, 50, 3, 2007, str. 302-309
- [123] Schraf T.W., Pvasad S.V., *Solid lubricants: a review*, Journal of Materials Science, 48, 2013, str. 511-531
- [124] Senyk S., Chodkiewicz A., Gocman K., Szczęśniak B., Kałdoński T., *Hexagonal Nano and Micro Boron Nitride: Properties and Lubrication Applications*, Materials, 955, 3, 15, 2022
- [125] Senyk S., Kałdoński T., *Analysis of the influence of hexagonal boron nitride on tribological properties of greases*, Tribologia, 301, 3, 2022, str. 101-112
- [126] Senyk S., *Wpływ granulacji heksagonalnego azotku boru wprowadzonego do smaru plastycznego na jego właściwości smarnościowe (praca magisterska)*, Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa 2019
- [127] SH/T 0202-1992 – *Determination method for extreme pressure property of lubricating grease (four-ball machine method)*
- [128] SH/T 0204-1992 – *Determination method for lubricant abrasion resistance (four-ball machine method)*
- [129] Shah A., Bagi S., Aswath P., *Wear and Friction of Greases Containing Organic and Inorganic Sulfur Carriers*, Tribology Online, 12, 4, 2017, str. 162-170
- [130] Shirley D., *High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold*, Physical Review B, 5, 1972, str. 4709-4114
- [131] Sisko A.W., *The flow of lubricating grease*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 50, 12, 1958, str. 1789-1792

- [132] Stachowiak G.W., Batchelor A.W., Stachowiak G.B., *Experimental Methods in Tribology*, Tribology Series, 44, Ed: Dawson D., Elsevier, Amsterdam 2004
- [133] Szczerek M., Tuszyński W., *Badania tribologiczne. Zacieranie*, Biblioteka Problemów Eksploatacji, Radom 2000
- [134] Świdarska-Środa A., Łojkowski W., Lewandowska M., Kurzydłowski K.J. (red.), *Świat Nanocząstek*, Wydawnictwo Naukowe PWN SA, Warszawa 2016
- [135] Tang Z., Li S., *A review of recent developments of friction modifiers for liquid lubricants (2007–present)*, Current Opinion in Solid State and Materials Science, 18, 2014, str. 119-139
- [136] Torres H., Podgornik B., Jovicevic-Klug M., Rodríguez Ripoll M., *Compatibility of graphite, hBN and graphene with self-lubricating coatings and tool steel for high temperature aluminium forming*, Wear, 490-491, 204187, 2022
- [137] Trzaski Durski Z., Trzaska Durska H., *Podstawy krystalografii*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2003
- [138] Tuszyński W., *Badanie przeciwwieżyciowych oddziaływań środków smarowych (rozprawa doktorska)*, Wojskowy Instytut Techniki Pancernej i Samochodowej, Sulejówek 1999
- [139] Vengudusamy B., Enekes C., Spallek R., *On the film forming and friction behaviour of greases in rolling/sliding contacts*, Tribology International, 129, 2019, str. 323-337
- [140] Vert M., Doi Y., Hellwich K-H., Hess M., Hodge P., Kubisa P., Rinaudo M., Schué F., *Terminology for biorelated polymers and applications (IUPAC Recommendations 2012)*, Pure and Applied Chemistry, 84, 2, 2012, str. 377-410
- [141] Vyavhare K., Aswath P., *Tribological Properties of Novel Multi-Walled Carbon Nanotubes and Phosphorus Containing Ionic Liquid Hybrids in Grease*, Frontiers in Mechanical Engineering, 5(15), 2019
- [142] Wang J., Ma F., Sun M., *Graphene, Hexagonal Boron Nitride, and Their Heterostructures: Properties and Applications*, RSC Advances, 7, 2017, str. 16801–16822
- [143] Wang T., Li Z., Li J., He Q., *Impact of Boron Nitride Nanoparticles on the Wear Property of Lithium Base Grease*, Journal of Materials Engineering and Performance, 29(8), 2020, str. 4991-5000
- [144] Watanabe S., Miyake S., Murakawa M., *Tribological properties of cubic, amorphous and hexagonal boron nitride films*, Surface and Coatings Technology, 49, 1991, str. 406-410

- [145] Wen M.Y., Guo P., Hui J.D., Hui, Z.M., Geng F., *The effect of additives on tribological behaviours in polyurea grease*, Issue sup5: Global Conference on Materials Science and Engineering (CMSE 2014), Materials Research Innovations, 19, 2015
- [146] Wu C., Hong Y., Ni J., Teal P.D., Yao L., Li X., *Investigation of mixed hBN/Al₂O₃ nanoparticles as additives on grease performance in rolling bearing under limited lubricant supply*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 659, 130811, 2023
- [147] Wu C., Zie Y., Zhao H., Yang H., Li X., Ni J., *Effects of hBN and CaCO₃ Nanoparticles on Tribological and Vibration Properties of Polyurea Grease on Rolling Bearing*, Tribology Letters 70, 95, 2022
- [148] Yan C., Zeng Q., Hao Y., Xu Y., Zhou M., *Friction-induced hardening behaviors and tribological properties of 60NiTi alloy lubricated by lithium grease containing nano-BN and MoS₂*, Tribology Transactions, 62, 5, 2019, str. 812-820
- [149] Zajezińska A., *Biodegradowalne smary plastyczne*, Instytut Nafty i Gazu, Kraków 2016
- [150] Zalecenie Komisji z dnia 18 października 2011 r. dotyczące definicji nanomateriału (2011/696/UE)
- [151] Zhang X., Meng J., *Recent progress of boron nitrides* w Liao M., Shen B., Wang Z. (red.), *Ultra-Wide Bandgap Semiconductor Materials, Materials Today*, Elsevier, Amsterdam 2019
- [152] Zhang E., Li W., Zhao G., Wang Z., Wang X., *A Study on Microstructure, Friction and Rheology of Four Lithium Greases Formulated with Four Different Base Oils*, Tribology Letters, 69, 98, 2021
- [153] Zhao J., Huang Y., He Y., Shi Y., *Nanolubricant additives: A review*, Friction, 9, 5, 2021, str. 891-917