

Wojciech Krasodomski, Michał Krasodomski, Agnieszka Skibińska, Wojciech Mazela

Institut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

Nanocząstki węglowe w środkach smarowych. Część I – stan wiedzy

Praca dotyczy problematyki wykorzystania nanostruktur węglowych do modyfikacji środków smarowych, szczególnie smarów plastycznych. Potencjalna możliwość zmiany właściwości użytkowych smarów plastycznych dzięki unikalnym cechom nanostruktur węglowych jest przedmiotem niewielkiej liczby prac, choć w najbliższych latach, w związku ze stałym spadkiem cen nanocząstek, należy spodziewać się rozwoju tej gałęzi nanotechnologii. W artykule przedstawiono zastosowania nanocząstek węglowych w technologii środków smarowych w celu poprawy właściwości tribologicznych, zwiększenia przewodnictwa cieplnego, przewodnictwa elektrycznego i obniżenia prędkości starzenia komponentu olejowego smaru.

Słowa kluczowe: nanocząstki węglowe, nanorurki węglowe, środki smarowe, smary.

Carbon nanoparticles in lubricants. Part I – state of knowledge

This work concerns the problem of the use of carbon nanostructures to modify lubricants, especially plastic greases. The use of the unique properties of carbon nanostructures to modify the performance of greases are the subject of a few publications, but due to the steadily decreasing prices of nanoparticles, the development of this branch of nanotechnology is expected in the coming years. This paper presents the application of carbon nanoparticles in lubricants technology with the aim of improving tribological properties, increasing thermal conductivity, electrical conductivity and reducing the aging speed of the base oil of the grease.

Key words: carbon nanoparticles, carbon nanotubes, lubricants, greases.

Wprowadzenie

Środki smarowe, jak każdą ciecz eksploatacyjną, należy traktować jako jeden z istotnych elementów urządzeń mechanicznych. Głównym celem ich stosowania jest obniżenie wydatków energetycznych związanych z pokonaniem oporów tarcia części konstrukcyjnych przemieszczających się względem siebie. Powszechnie wiadomo, że tarcie odpowiada za znaczną część energii zużywanej przez określone urządzenie, na przykład w silnikach pracujących w transporcie – za ponad połowę energii uzyskiwanej z paliwa [4].

Ogólnie za proces tarcia przyjmuje się zespół zjawisk zachodzących w obszarze styku przemieszczających się względem siebie elementów związany z powstawaniem oporów ruchu. Pierwotną przyczyną tego zjawiska jest oddziaływanie sił międzycząsteczkowych. W zależności od

miejsca powstawania tarcia określa się jako wewnętrzne lub zewnętrzne. Tarcie wewnętrzne w przypadku ciał stałych zwykle nie jest związane ze zmianą położenia i przesunięciem obiektu. Przyłożenie siły może powodować pewne odkształcenia tego ciała (histereza sprężysta) oraz rozproszenie energii mechanicznej i często nazywane jest tarcie konstrukcyjnym. W przypadku cieczy tarcie wewnętrzne odpowiada za większość zjawisk obserwowanych podczas pracy skojarzeń trących (węzłów tarcia) w obecności środka smarującego. Ten typ tarcia jest często utożsamiany z tarcie płynnym [33]. Podstawową pracą z zakresu tribologii, szczególnie prezentującą całokształt problemów tribologicznych, jest monografia Hebdy i Wachala [6]. Poglądowe omówienie rozwoju teorii związanych z zagadnieniem tarcia przedsta-

wiono w pracy Borysa [1], wskazując przy tym, że podejście klasyczne, aczkolwiek wystarczające w wielu przypadkach, pomija kluczowe dla wyjaśnienia wielu aspektów tego zjawiska znaczenie adhezji.

Tarcie jest charakteryzowane współczynnikiem tarcia, wiążącym wartość pokonywanego oporu (siłę tarcia) z obciążeniem (siłą dociskającą poruszające się powierzchnie). Wartość tarcia jest zatem proporcjonalna do siły prostopadłej do kierunku ruchu, jednocześnie zaś nie zależy od powierzchni stykających się ciał (prawa Amontonsa). Tarcie kinetyczne natomiast nie jest zależne od prędkości przesuwu (prawo Coulomba).

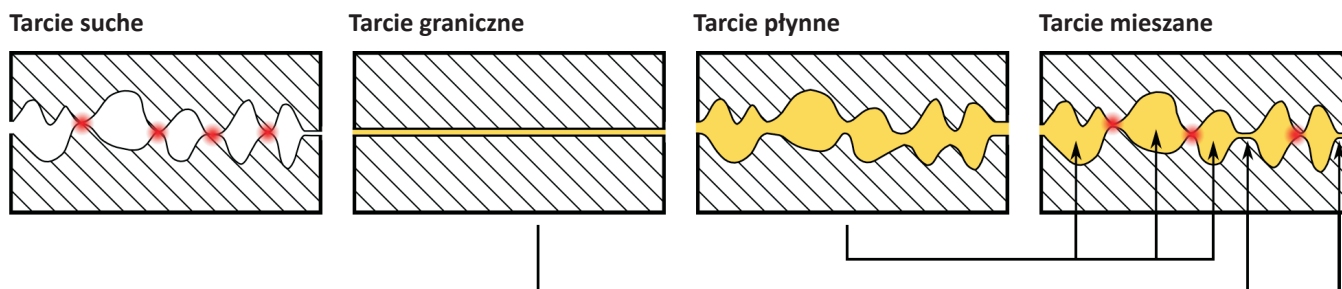
Ponieważ procesy tarcia powszechnie występują w przyrodzie i są nieodłącznie związane z układami mechanicznymi, pojawiła się potrzeba modelowania tego zjawiska. Sposób podejścia do tego problemu zaprezentowano np. w pracy Brodnego [2] czy Kota i wsp. [9], wskazując, że najszerzej stosowany w tym celu jest model tarcia Coulomba, wiążący maksymalną dopuszczalną wartość siły tarcia (tarcie graniczne) z naciskiem (obciążeniem). Inaczej mówiąc, naprężenia poprzeczne (przyłożona siła) pomiędzy dwiema stykającymi się powierzchniami ciał są przenoszone jedynie do pewnej wartości (tarcie graniczne), po której przekroczeniu ciała te zaczynają się przesuwać względem siebie. Należy jednak pamiętać, że rozproszenie energii w przypadku tarcia powierzchni stałych wiąże się przede wszystkim z podwyższaniem temperatury powierzchni kontaktu, co może prowadzić do zatarcia i zniszczenia urządzenia. Z tego względu w większości skojarzeń trących preferuje się zjawiska towarzyszące tarcu płynnemu, podczas którego powierzchnie trące są całkowicie rozdzielane warstwą cieczy, to jest środka smarującego. Niemniej w praktyce najczęściej występuje tarcie mieszane (rysunek 1).

pomiędzy współpracujące powierzchnie wprowadza się substancję o małych oporach tarcia wewnętrznego – smar lub olej, co prowadzi do zamiany zewnętrznego tarcia suchego ciał stałych na tarcie wewnętrzne smaru. Środkami smarującymi mogą być smary ciekłe, plastyczne, a także substancje stałe o małych oporach tarcia wewnętrznego, które łatwo się odkształcają plastycznie.

Z uwagi na różne warunki pracy urządzeń mechanicznych, a w szczególności określonych skojarzeń trących, różne są też wymagania stawiane cechom jakościowym środków smarujących. Odzwierciedleniem tego jest ogromna liczba rodzajów smarów oferowanych w handlu, przeznaczonych najczęściej do smarowania konkretnych części urządzeń.

Klasyfikację środków smarowych omówiono we wspomnianej już publikacji firmy Total [33] – przedmiot zainteresowania tej pracy, smary, został objęty normą ISO 6743-9:2003 jako *Family X (Greases)* [17]. Polskim odpowiednikiem tej normy jest PN-ISO 6743-9:2009 [18], a europejska klasyfikacja smarów plastycznych została omówiona szerzej w pracy Zajeziarskiej [32, 41].

Cenną pozycją charakteryzującą działanie smarów stałych i procesy towarzyszące ich wykorzystaniu w węzłach tarcia części stalowych jest praca Krawca [12]. Autor przypomniał w niej, że najskuteczniejszą metodą minimalizacji negatywnych skutków tarcia jest optymalizacja gradientu wytrzymałości na ścinanie warstwy wierzchniej elementów współpracujących, którą należy prowadzić, poprawiając zarówno właściwości tribologiczne materiałów węzłów tarcia, jak i jakość środka smarowego. Ponieważ brak jest obecnie szerszych możliwości modyfikacji metalowych powierzchni trących w trakcie eksploatacji skojarzenia trącego, stosowanie odpowiedniego smaru jest skutecznym środkiem optymalizacji wspomnianego



Rys. 1. Typy tarcia w skojarzeniu trącym. Punkty tarcia suchego zaznaczono barwą czerwoną

Ogólnie rzecz biorąc, procesy tarcia można podzielić na dwie grupy z uwagi na ruch elementów trących: jest to tarcie statyczne, gdy części pozostają względem siebie w spoczynku, oraz tarcie kinetyczne, dzielone dalej na tarcie toczne oraz ślizgowe. Dodatkowo ze względu na lokalizację zjawisk można rozróżnić tarcie zewnętrzne i wewnętrzne. W praktyce w celu zmniejszenia oporów tarcia w skojarzeniach trących

gradientu wytrzymałości na ścinanie. Stąd właśnie szerokie wykorzystanie smarów plastycznych. Jednak przy rosnących prędkościach poślizgu i wartościach obciążenia smary tego rodzaju, mimo ich wielu zalet, nie zapewniają dobrych właściwości smarnych. Tworząca się na współpracujących elementach warstwa graniczna ulega w stosunkowo niskiej temperaturze desorpcji. Sposobem zapobiegania temu zjawisku

jest zastosowanie w kompozycjach smarów plastycznych tzw. napelniaczy, którymi są zwykle smary stałe, takie jak grafit, disiarczek molibdenu, teflon, a także miedź.

Smary plastyczne to systemy koloidalne o określonej stabilności [36, 43]. Fazą rozpraszającą jest zwykle olej mineralny lub syntetyczny, a fazą rozproszoną stanowią takie środki zagęszczające jak mydła metaliczne, substancje polimeryczne, na przykład polimoczniki [42], woski mikrokrystaliczne, czy też substancje nieorganiczne – bentonit, krzemionka.

Smary plastyczne są więc kompozycją składającą się z olejowej fazy ciekłej o określonej lepkości, zagęszczacza, który tworząc usieciowaną strukturę przestrzenną i wiążąc fazę ciekłą, nadaje smarowi odpowiednią konsystencję, oraz – coraz częściej – substancji umożliwiającej optymalizację gradientu wytrzymałości na ścinanie – napelniacza.

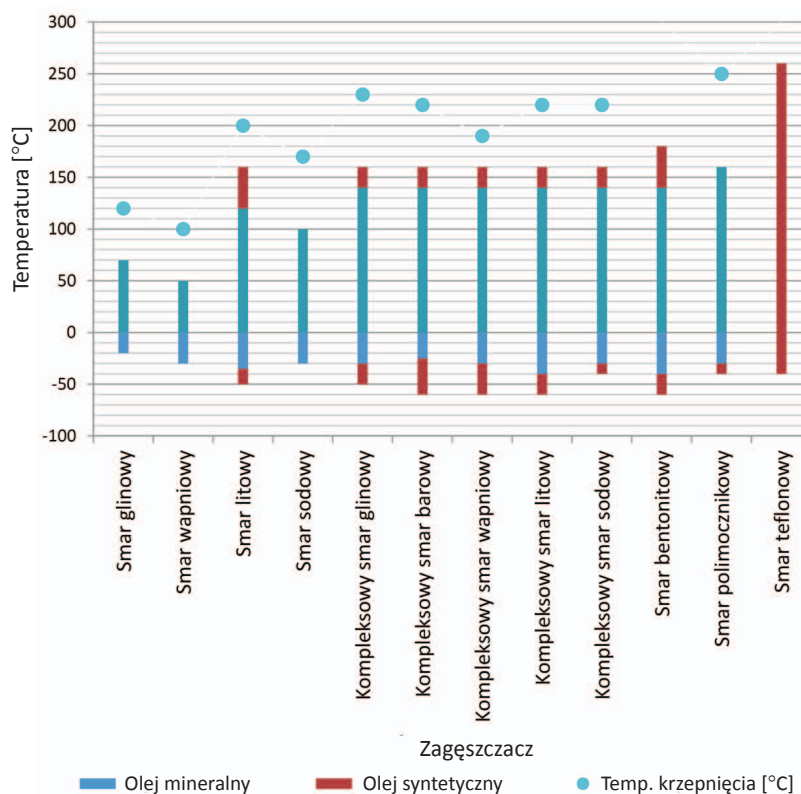
Zgodnie z informacjami z poradnika firmy Total [36] **fazą ciekłą** smarów są odpowiednie oleje, zwykle mineralne, lecz także syntetyczne czy naturalne, przeważnie uszlachetnione odpowiednimi dodatkami (inhibitory utleniania czy korozji, dodatki adhezyjne, a także smarnościowe – przeciwzużyciowe i przeciwzatarciowe). Faza ta decyduje o właściwościach smarnych produktów, a także o ich odporności na utlenianie i zakresie przydatności do stosowania (temperatura krzepnięcia, odparowanie w podwyższonej temperaturze). Bardzo często odpowiada ona również za niekompatybilność różnych smarów. Węglowodory nie mieszają się na przykład z poliglikolami czy silikonami.

Zagęszczacz, czyli faza zdyspergowana, tworząca elastyczną strukturę przestrzenną, wymaga niejednokrotnie zastosowania takich dodatków uszlachetniających jak modyfikatory struktury czy stabilizatory. Najszerzej jako zagęszczacze są wykorzystywane sole metaliczne kwasów tłuszczowych: mydła litowe, glinowe, wapniowe i sodowe – te ostatnie mają zastosowanie jedynie w środowisku bezwodnym, a wyjątkiem jest kompleksowy smar sodowy zawierający alkitereftalaminian sodu. Inny rodzaj kwasów wykorzystuje się w produkcji smarów zawierających kompleksowy, zasadowy sulfonian wapnia. Smary te, zgodnie z cytowanym poradnikiem, odznaczają się wybitnie wysoką jakością w zakresie takich parametrów jak zdolność do przenoszenia bardzo dużych obciążeń, właściwości przeciwzużyciowe, odporność na działanie wody, stabilność mechaniczna, odporność na duże prędkości ścinania, stabilność termiczna i termooksydacyjna, właściwości niskotemperaturowe, właściwości antykorozyjne i ochronne.

Napelniacze stosowane w smarach plastycznych w poradniku firmy Total są jedynie zasygnalizowane jako „substancje stałe o dużym stopniu rozdrobnienia, zwane również dodatkami smarnymi lub smarami stałymi, takie jak grafit, disiarczek molibdenu, proszki metali i inne”. W literaturze pojęcie to jest definiowane jako dowolna substancja nierozpuszczalna w osnowie i niezaburzająca struktury koloidalnej smaru plastycznego [12].

Na rysunku 2 pokazano zakresy temperatur stosowania smarów plastycznych z różnymi zagęszczaczami, przy wykorzystaniu bazowych olejów mineralnych (zakres paska niebieskiego) i syntetycznych (pasek czerwony wraz z paskiem niebieskim), oraz wartości temperatur kroplenia tych smarów. Należy tu zauważyć, że zaletą smaru plastycznego w porównaniu do oleju smarowego jest możliwość jego stosunkowo trwałego umiejscowienia w skojarzeniu trącym, jednak wiąże się to z utrudnionym odprowadzaniem z niego ciepła i cząstek zużyciowych, generowanych głównie podczas tarcia suchego czy granicznego.

Dość zaskakującą sprawą w obszarze wiedzy smarowniczej jest brak jednolitej definicji smarności, a także odpowiedniej jednostki tej cechy smarów. W cytowanej już pracy Krawca [13] podano kilkanaście takich definicji różnych autorów – od określenia, że smarność jako pojęcie odpowiada nośności filmu olejowego [39], poprzez definicję SAE (Society of Automotive Engineers), zgodnie z którą



Rys. 2. Zakresy temperatur stosowania smarów plastycznych z różnymi zagęszczaczami oraz wartości temperatur kroplenia tych smarów według [37]

smarność jest miarą różnicy oporów tarcia, gdy porównuje się właściwości różnych smarów o tych samych lepkościach w tych samych warunkach [7], do stwierdzenia, że przez smarność rozumie się zdolność do tworzenia warstewki granicznej, a jej miarą jest wytrzymałość tej warstewki na obciążenia mechaniczne i cieplne [13]. Praktycznie wszystkie zaprezentowane określenia wskazują na powiązanie jakości tworzenia filmu smarnego pomiędzy powierzchniami trącymi z właściwościami zarówno powierzchni metalowych, jak i składników środka smarującego.

Podsumowując, można stwierdzić, że współczesne smary plastyczne są kompozycjami dwóch lub trzech rodzajów substancji. Oprócz oleju, zapewniającego smarowanie płynne skojarzenia, zawierają one zagęszczacz, który można traktować jako elastyczny pojemnik dostarczający olej w odpowiedniej ilości we właściwe miejsce. Wprowadzany niekiedy napelniaacz, rozszerzający obszar stosowania smaru, daje możliwość wykorzystania pozytywnych cech smarów stałych, co jest szczególnie istotne w przypadku skojarzeń pracujących przy wysokich obciążeniach.

Ponieważ grubość warstwy granicznej, uniemożliwiającej pojawienie się procesu tarcia suchego, leży w obszarze nanotechnologii, pojawia się pytanie, czy określone nanostruktury nie mogą w efektywny sposób poprawiać jakości tworzącego się filmu smarującego, zwłaszcza przy występowaniu w skojarzeniu trącym znacznych obciążeń.

Zainteresowanie zastosowaniem nanostruktur węglowych w obszarze zagadnień związanych z produktami naftowymi jest stosunkowo niewielkie [10, 11], pomimo że nanocząstki w węglowodorowych olejach bazowych tworzą układy koloidalne, co jest jedną z ich najważniejszych cech w kontekście poprawy właściwości tribologicznych tych olejów.

Problem tworzenia dyspersji nanocząstek węglowych w rozpuszczalnikach niewodnych

Kluczowym zagadnieniem dla kwestii otrzymania produktów naftowych zawierających nanocząstki węglowe, a zwłaszcza najczęściej stosowane nanorurki węglowe, jest problem tworzenia trwałych dyspersji w środowisku węglowodorów [15]. Po zdyspergowaniu nanorurek w cieczy następuje poprawa jej przewodnictwa cieplnego, właściwości elektrycznych, lepkościowych oraz smarnościowych – mimo tego, że nanorurki zachowują się jak cząstki hydrofobowe i mają skłonność do tworzenia tzw. wiązek nanorurek (ang. *bundles*), które z kolei ulegają dalszej aglomeracji. Propozycje rozwiązania tego problemu są przedmiotem wielu patentów i publikacji, dotyczących zarówno możliwości wprowadzania korzystnych zmian właściwości fazy ciekłej, jak i modyfikacji samych nanorurek. W 2012 r. ukazała się przeglądowa praca, w której podjęto próbę sformułowania

Spośród nanostruktur węglowych można wyróżnić:

- fulereny – jedno- lub wielowarstwowe struktury tworzące zamknięte, puste w środku bryły, w przybliżeniu sferyczne;
- nanorurki węglowe – jedno- lub wielowarstwowe struktury o przekroju kolistym, o dużym stosunku długości do średnicy, które w przypadku, gdy są zamknięte na końcach czasami węglowymi, w niektórych najnowszych publikacjach zalicza się do struktur fulerenowych;
- grafen – jedno- lub kilkuwarstwowe węglowe struktury płaskie.

W przypadku grafenu i nanorurek węglowych podstawowym elementem struktury jest płaski, nienasycony sześcioczłonowy pierścień węglowy. Ten element struktury odpowiada za właściwości elektryczne nanocząstek węglowych. Dodatkowo struktura nanorurek określa ich właściwości mechaniczne – wytrzymałość na rozciąganie nanorurek wielowarstwowych sięga 63 GPa [15]. Nanorurki są jednymi z najwytrzymalszych ze znanych materiałów.

Głównymi kierunkami burzliwego rozwoju nanotechnologii są technika komputerowa oraz medycyna, niemniej jednak pojawiają się prace wykorzystujące unikalne właściwości nanostruktur węglowych do modyfikacji właściwości użytkowych produktów smarowych. Przykładem może być amerykański patent [31], w którym spróbowano opisać i zastrzec, eliminując konkurencję, prawie wszystkie możliwe obszary zastosowania nanorurek w paliwach i środkach smarowych. „Ulepszone kompozycje paliwowe zawierające nanorurki węglowe od 0,01% do 30,0% wagowych paliwa poprawiły stopień spalania i inne cenne właściwości [...]. Udoskonalone kompozycje smarowe zawierające nanorurki węglowe od 0,01% do 20,0% wagowych środka smarnego poprawiły lepkość i inne cenne właściwości [...]”.

wytucznych określających sposób, w jaki należy planować zmianę powierzchni nanorurek, aby osiągnąć pożądaną ich dyspergowalność w wybranym medium [35]. W celu ustabilizowania dyspersji najczęściej proponowane jest wykorzystanie nanorurek węglowych modyfikowanych chemicznie kowalencyjnie lub niekowalencyjnie [31]. Modyfikacje niekowalencyjne rozumiane są jako interakcje pomiędzy nanorurkami a związkami polarnymi wynikające z oddziaływań van der Waalsa.

Dla przykładu w patencie [28] przedstawiono sposoby wytwarzania trwałych dyspersji nanorurek i opisano stosowane środki dyspergujące, które umożliwiają tworzenie dyspersji nanorurek węglowych w środowisku ciekłym, zarówno wodnym, jak i frakcji ropy naftowej. Dobierany jest odpowiedni środek dyspergujący nanorurki węglowe, rozpuszczany w ciekłym

nośniku, do którego dodawane są nanorurki węglowe. Dyspersje tworzy się przez mieszanie mechaniczne, zastosowanie ultradźwięków lub kombinację tych działań.

Modyfikowane nanorurki węglowe są przedmiotem chińskiego patentu [20], w którym przedstawiono sposób wytwarzania oleju smarowego z ich zawartością. Opisano modyfikację niekowalencyjną nanorurek węglowych kwasem oleinowym. Nanorurki, na których powierzchni zostały związane siłami van der Waalsa cząsteczki kwasu karboksylowego, wprowadzane są do oleju smarowego w ilości od 0,05% (m/m) do 2% (m/m) i dyspergowane przy użyciu ultradźwięków w temperaturze 50÷90°C.

Interesujący sposób uzyskiwania dyspersji nanorurek opisano w innym patencie chińskim [21], dotyczącym sposobu wytwarzania preparatu obniżającego tarcie, zawierającego nanorurki węglowe i wykorzystywanego w technologii

środków smarowych. Przedstawione rozwiązanie obejmuje przygotowanie nanorurek węglowych o określonych rozmiarach, sporządzenie mieszaniny nanorurek węglowych oraz dyspergatora (kwasy montanowe lub ich sole), zdyspergowanie jej w urządzeniu o dużej prędkości ścinania oraz dalsze dyspergowanie w wysokociśnieniowej pompie zębatej.

Podobnie w patencie amerykańskim [30] opisano sposoby tworzenia dyspersji nanostruktur węglowych – w tym zmodyfikowanych niekowalencyjnie nanorurek węglowych – w olejach, przy równoczesnym zastosowaniu urządzeń mechanicznych i ultradźwiękowych.

Natomiast w pracy Haipinga i wsp. [5] przedstawiono proces tworzenia stabilnych i homogenicznych smarów zawierających nanorurki węglowe w syntetycznej bazie olejowej (PAO – polialfaolefiny) niewymagający stosowania dodatkowych środków powierzchniowo czynnych.

Wykorzystanie nanocząstek węglowych w środkach smarowych

Podstawowym zadaniem nanocząstek węglowych w środkach smarowych jest poprawa ich właściwości tribologicznych. Przykładem mogą być najdawniej opisane nanostruktury węglowe – fulereny. Cząstki te zdyspergowane w oleju mineralnym poprawiają jego charakterystykę tribologiczną – zmniejszają współczynnik tarcia w stosunku do czystego oleju [14] i mogą być składnikiem smarów [27]. Innymi nanostrukturami o podobnej, kulistej formie są nanocebulki węglowe (CNO – *nano-onions*). Zbudowane są one z heksagonalnych monowarstw grafitowych. Odległość pomiędzy poszczególnymi powłokami jest podobna jak w graficie. Z danych literaturowych wynika, że nanocebulki węglowe zdyspergowane w oleju syntetycznym mają lepsze właściwości tribologiczne niż grafit. Ponadto, ze względu na ich rozmiary, łatwiej można je zdyspergować w oleju [8].

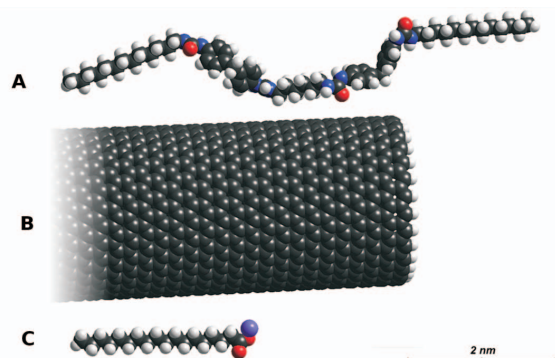
W drastycznych warunkach pracy w skojarzeniach trących w przestrzeni kosmicznej różnego rodzaju nanostruktury węglowe, takie jak nanorurki węglowe, wielościenne MWNT (*multiwalled nanotubes*) i jednościenne SWNT (*singlewalled nanotubes*) oraz nanocebulki węglowe, w znaczący sposób obniżają współczynnik tarcia, a zastosowanie pochodnych fluorowanych umożliwia osiągnięcie jego wartości nawet do 0,002 [38]. Dodatkowo, jak podaje agencja kosmiczna NASA, substancje te wykazują wysoką odporność na temperaturę i promieniowanie kosmiczne, a w obecności powietrza zapewniają właściwości smarne podobne do grafitu. CNO są trwałe w powietrzu do ponad 750°C i mogą w wielu zastosowaniach zastąpić disiarczki molibdenu. Wielościenne rurki węglowe mają lepsze właściwości tarcia zarówno przy pracy w powietrzu, jak i w stanie suchym w wysokiej próżni. Współczynnik tarcia wynosi tu odpowiednio 0,05 i 0,009, a czas życia MWNT

przekracza milion przebiegów w powietrzu i w wysokiej próżni. Czynniki sprzyjające obniżeniu współczynnika tarcia są łamanie i cięcie MWNT oraz tworzenie płytek grafenowych na drodze kontaktu powierzchni trących. Dodatkowo minimalizowana jest ich rzeczywista powierzchnia styku, co wiąże się z wysokim modułem sprężystości nanorurek.

W chińskim patencie [19] z 2013 r. opisano smar na bazie rafinowanego oleju mineralnego lub syntetycznego zawierający jako zagęszczacz bentonit oraz napelniacz, którym są nanorurki węglowe, stabilizowane przez cząsteczki polarnego dyspergatora. Stwierdzono, że odporność na ścieranie smaru z nanorurkami węglowymi, podobnie jak jego stabilność wysokotemperaturowa, są znacznie lepsze w porównaniu do konwencjonalnego smaru bentonitowego.

W innym patencie zaprezentowano wykorzystanie dyspersji nanorurek modyfikowanych kwasem oleinowym w olejach silnikowych i przekładniowych [28]. Kolejnym środkiem jest zawierający nanorurki węglowe preparat obniżający tarcie dodawany do różnego rodzaju olejów smarowych oraz smarów, pozwalający na wytworzenie wysokiej wytrzymałości filmu olejowego zdolnego do zmniejszenia tarcia oraz na przedłużanie żywotności powierzchni trących [20]. W kolejnej pracy [16] pokazano, że wprowadzenie nanorurek węglowych do smaru litowego powoduje wzrost jego lepkości i wartości sił ścinania, a wyniki badań mikrostruktury smaru wykazały bardziej regularną i homogeniczną strukturę włóknistą, co wyjaśnia obserwowaną stabilność reologiczną. O podobnym współdziałaniu fulerenów z mydlami litowymi, sodowymi, wapniowymi i barowymi informuje patent rosyjski [14]. Wykorzystanie doskonałych właściwości nanostruktur węglowych współdziałających z zagęszczaczem dimocznikowym dla

zmniejszania tarcia przy smarowaniu łożysk tocznych opisano w japońskich patentach [24, 25]. Zastosowanie nanorurek węglowych w smarach na bazie olejów polifluorowanych przedstawione zostało w patencie z 2002 r. [23].



Rys. 3. Porównanie wielkości nanorurki węglowej o średnicy 2 nm (B) z cząsteczką zagęszczacza mocznikowego (A) oraz mydła litowego (C) (optymalizacja struktur wykonana została algorytmem MM+ w programie Hyperchem 8.0)

Dodanie nanorurek węglowych i fulerenów oprócz właściwości tribologicznych poprawia przewodnictwo cieplne [3, 30] oraz pozwala na stabilizację przewodności elektrycznej środków smarowych w czasie eksploatacji [22, 23, 26, 30].

Podsumowanie

Potencjalne możliwości wykorzystania unikalnych cech nanostruktur węglowych do modyfikowania właściwości użytkowych smarów plastycznych nie zyskały dotychczas szerszego zainteresowania specjalistów. Być może przyczyną tego jest kilka. Oprócz kierowania znaczących sił na priorytetowe kierunki badań prowadzonych w obszarze nanotechnologii wysoki koszt nanostruktur węglowych stawał pod znakiem zapytania opłacalność, a co za tym idzie użyteczność i możliwość powszechnego stosowania tego rodzaju wyrobów w życiu codziennym. Niemniej należy zauważyć, że systematycznie rośnie grono dostawców nanorurek, grafenu czy innych nanostruktur węglowych, poprawia się też ich jakość. Wymagania odnośnie do czasu życia urządzeń mechanicznych są coraz wyższe, a warunki ich pracy coraz trudniejsze, nie tylko

Oprócz nanorurek do środków smarowych wprowadzany jest grafen. Patent firmy Nanotec [29] opisuje kompozycję smarową o ulepszonych właściwościach smarnych zawierającą zdyspergowane nanopłytki grafenu (NGP – *nano graphene platelets*) w cieczy smarującej. Po wprowadzeniu zagęszczacza uzyskuje się z niej smary, które w porównaniu ze środkami smarowymi modyfikowanymi grafitem lub nanorurkami węglowymi mają dużo lepsze przewodnictwo cieplne, właściwości smarnościenne, przeciwzużyciowe i lepkościowe.

Bardzo interesujące warsztaty dotyczące zastosowań nanostruktur węglowych odbyły się w 2012 r. w School of Mines and Technology w Dakocie Południowej [34]. Zaprezentowano tu wyniki badań właściwości termicznych cieczy zawierających dyspersje m.in. nanocząstek grafitu w środowisku niewęglowodorowym (J. Routbor z Argonne National Laboratory). Omówiono tworzenie smarów z nanorurkami jako środkiem zagęszczającym i porównano szereg ich właściwości z klasycznymi zagęszczaczami smarów (prace Waynicka i wsp. z NCH Inc.). Podczas dyskusji panelowych za ważne problemy uznano zagadnienia modyfikacji lepkości smarów i sposoby linearyzacji nanorurek w masie produktu, zwracając uwagę, że obserwuje się systematyczny spadek ich cen, co sprzyja komercjalizacji nanoproduktów.

w warunkach kosmicznych. Można się zatem spodziewać, że podobne do opisanych kompozycje smarowe – umożliwiające minimalizację strat energii na procesy tarcia, zapewniające łatwiejsze odprowadzanie ciepła z układu, czego skutkiem jest obniżenie temperatury pracy i zmniejszenie prędkości starzenia komponentu olejowego smaru, a także wykazujące określone przewodnictwo elektryczne, co zapewnia usuwanie potencjalnie groźnej elektryczności statycznej – staną się w przyszłości elementem naszej codzienności. Należy tu wspomnieć, że podobnie jak w innych ośrodkach badawczych, tak i w INiG – PIB są kontynuowane badania nad wykorzystaniem unikalnych właściwości nanostruktur węglowych – m.in. do modyfikacji cech jakościowych środków smarowych – których wyniki będą przedmiotem kolejnej, odrębnej publikacji.

Prosimy cytować jako: *Nafta-Gaz* 2014, nr 3, s. 185–191

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Zbadanie możliwości syntezy kompozytów zawierających nanocząstki jako zagęszczaczy do smarów* – praca INiG na zlecenie MNiSW; nr archiwalny: DK-4100/0054/13, nr zlecenia: 54/TC/13.

Literatura

- [1] Borys P.: *Skąd się bierze tarcie?* Foton 2009, nr 106, s. 4–27.
- [2] Brodny J.: *Modelowanie tarcia w układach mechanicznych.* Gornictwo i geologia 2010, t. 5, z. 2, s. 7–17.
- [3] Fabris D., Rosshirt M., Cardenas C., Wilhite P., Yamada T., Yang C. Y.: *Application of Carbon Nanotubes to Thermal Interface Materials.* Journal of Electronic Packaging 2011, ASME, June, vol. 133, 020902 (1–6).
- [4] Fitch J.: *Interview with Luminary Professor H. Peter Jost – The*

- Man who Gave Birth to the Word „Tribology”*. Machinery Lubrication Magazine 2006, January.
- [5] Haiping Hong, Thomas D., Waynick A., Yu W., Smith P., Roy W.: *Carbon nanotube grease with enhanced thermal and electrical conductivities*. J. Nanopart Res. 2010, vol. 12, pp. 529–535.
- [6] Hebda M., Wachal A.: *Trybologia*. 1980 r. Edycja internetowa 2005, <http://www.tribologia.org/ptt/try/tr.htm> (dostęp: maj 2013 r.).
- [7] Herschel W. H.: *Viscosity and friction*. SAE Journ. 1972, vol. 10, pp. 31–38.
- [8] Joly-Pottuz L., Vacher B., Ohmae N., Martin J. M., Epicier T.: *Anti-wear and Friction Reducing Mechanisms of Carbon Nanoparticles as Lubricant Additives*. Tribology Letters 2008, vol. 30, pp. 69–80.
- [9] Kot P., Lisowski E., Kloch K.: *Badanie oporów tarcia występujących w silowniku pneumatycznym wykonanym z materiałów polimerowych*. Postępy Nauki i Techniki 2011, nr 8, s. 5–11.
- [10] Krasodomski M., Krasodomski W., Ziemiński L.: *Nanotechnologia a przemysł naftowy*. Nafta-Gaz 2009, nr 1, s. 83–92.
- [11] Krasodomski W., Rembieszka-Smiszek A., Skibińska A.: *Nanocząstki w środkach smarowych*. Nafta-Gaz 2013, nr 3, s. 220–225.
- [12] Krawiec S.: *Kompozycje smarów plastycznych i stałych w procesie tarcia stalowych węzłów maszyn*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2011, www.dbc.wroc.pl/Content/13919 (dostęp: maj 2013 r.).
- [13] Lawrowski Z.: *Tribologia. Tarcie, zużywanie i smarowanie*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2008.
- [14] Lee J., Cho S., Hwang Y., Lee Ch., Kim S. H.: *Enhancement of Lubrication Properties of Nano-oil by Controlling the Amount of Fullerene Nanoparticles*. Tribology Letters 2007, vol. 28, pp. 202–203.
- [15] Mazela W., Krasodomski W., Pajda M.: *Dyspersje funkcjonalizowanych nanostruktur węglowych w oleju napędowym*. Nafta-Gaz 2013, nr 10, s. 773–778.
- [16] Mohamed A., Khattab A. A., Osman T. A. S., Zaki M.: *Rheological Behavior of Carbon Nanotubes as an Additive in Lithium Grease*. Journal of Nanotechnology, vol. 2013 <http://dx.doi.org/10.1155/2013/279090>
- [17] Norma ISO 6743-9:2003 *Lubricants, industrial oils and related products (class L) – Classification – Part 9: Family X (Greases)*.
- [18] Norma PN-ISO 6743-9:2009 *Srodki smarowe, oleje przemysłowe i produkty podobne (klasa L). Klasyfikacja. Czesc 9: Grupa X (Smary plastyczne)*.
- [19] Patent CN 102911774: *Lubricating grease containing carbon nanotubes and preparation method of lubricating grease*. 2013.
- [20] Patent CN 1730631: *Preparation method of carbon nanotube compounded lubricating oil*. 2006.
- [21] Patent CN 1847374: *Preparation process of carbon nanotube friction reducing reinforcer*. 2011.
- [22] Patent DE102005023843: *Lubricant for lubricating relatively moving surfaces with potential difference between them, especially for roller bearings and slide bearings, has nanoparticles added to it and becomes electrically conductive by their addition*. 2006.
- [23] Patent JP2002105314: *Lubricating composition*. 2002.
- [24] Patent JP2004132507: *Rolling bearing*. 2004.
- [25] Patent JP2005054008: *Grease composition and rolling device*. 2005.
- [26] Patent JP4178806: *Electroconductive grease and rolling device*. 2008.
- [27] Patent RU2311448: *Lubricating composition*. 2007.
- [28] Patent US 2009131289: *Preparation of stable nanotube dispersions in liquids*. 2009.
- [29] Patent US 2011046027: *Nano graphene modified lubricant*. 2011.
- [30] Patent US 2011224113: *Method of making carbon nanotube dispersions for the enhancement of the properties of fluids*. 2011.
- [31] Patent US 2005108926: *Fuels and lubricants containing carbon nanotubes*. 2005.
- [32] Ptak S.: *Klasyfikacja jakościowa i charakterystyka przemysłowych środków smarowych*. Nafta-Gaz 2012, nr 7, s. 454–462.
- [33] *Przemysłowe środki smarowe*. Poradnik firmy Total Polska, http://www.totalpolska.pl/lub/lubpoland.nsf/V5_OP/CE-E521268BD74420C125747C00663CCA?OpenDocument (dostęp: maj 2013 r.).
- [34] *Report on carbon nano material workshop: challenges and opportunities*. Praca zbiorowa. Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering 2013, vol. 17, pp. 10–24, http://nest.gatech.edu/wp-content/uploads/2013/05/2013_Carbon-Nanomaterial-Workshop_NMTE.pdf (dostęp: maj 2013 r.).
- [35] Sang W. K., Taehoon K., Yern S. K., Hong S. Ch., Hyeong J. L., Seung J. Y., Chong R. P.: *Surface modifications for the effective dispersion of carbon nanotubes in solvents and polymers*. Carbon 2012, vol. 50, pp. 3–33.
- [36] *Smary plastyczne* [w:] *Przemysłowe środki smarowe*. Poradnik firmy Total Polska, <http://produkty.totalpolska.pl/wiedza/rozdzial%2019.pdf> (dostęp: maj 2013 r.).
- [37] *Smary plastyczne*. www.logismarket.pl/ip/klueber-lubrication-polska-sp-z-oo-konsystemtne-smary-plastyczne-271854.pdf (dostęp: maj 2013 r.).
- [38] Street K. W. Jr., Miyoshi K., Vander Wal R. L.: *Application of Carbon Based Nano-Materials to Aeronautics and Space Lubrication*. NASA/TM–2007-214473.
- [39] Vogtle G. I.: *Lexikon der Schmierungstechnik. Franckh'sche Verlagshandlung*. W. Keller, Stuttgart 1964.
- [40] Yu M. F., Lourie O., Dyer M. J., Moloni K., Kelly T. F., Ruoff R. S.: *Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load*. Science 2000, vol. 287, pp. 637–640.
- [41] Zajezińska A.: *Smary plastyczne – europejskie normy klasyfikacyjne i wymagania jakościowe*. Nafta-Gaz 2012, nr 10, s. 714–720.
- [42] Zajezińska A.: *Smary polimocznikowe – nowoczesny gatunek smarów do wielofunkcyjnych zastosowań*. Nafta-Gaz 2009, nr 1, s. 44–49.
- [43] Zajezińska A.: *Stabilność koloidalna smarów plastycznych*. Nafta-Gaz 2011, nr 8, s. 572–576.



Dr Wojciech KRASODOMSKI
Adiunkt, kierownik Laboratorium Analiz Dodatków.
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubiesz 25A
31-503 Kraków
E-mail: wojciech.krasodomski@inig.pl



Prof. dr Michał KRASODOMSKI
Główny analityk w Zakładzie Analiz Naftowych.
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubiesz 25A
31-503 Kraków
E-mail: michal.krasodomski@inig.pl



Mgr inż. Agnieszka SKIBIŃSKA
Asystent w Zakładzie Olejów, Środków Smarowych
i Asfaltów.
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubiesz 25A
31-503 Kraków
E-mail: agnieszka.skibinska@inig.pl



Dr inż. Wojciech MAZELA
Adiunkt, kierownik Laboratorium Nowych Technologii Odnawialnych.
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubiesz 25A
31-503 Kraków
E-mail: wojciech.mazela@inig.pl